

# CHEMISCH WEEKBLAD

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

*Hoofdredacteur:* Dr. W. P. JORISSEN, Leiden, 11 Hooge Rijndijk, Telefoon 1449.

*Redactie-Commissie:* Prof. Dr. N. Schoorl, S. Schwarz, Dr. A. J. C. de Waal, Prof. Dr. H. I. Waterman, scheik. ing.

N.V. D. B. CENTEN's Uitgevers-Maatschappij, Amsterdam C., O.Z. Voorburgwal 115, Telefoon 48695.

**INHOUD:** Mededeelingen van het Algemeen Bestuur der Nederlandsche Chemische Vereeniging. — Aangeboden en gevraagde betrekkingen. — Nederlandsche Vereeniging voor Biochemie. — Dr. A. E. van Arkel en Dr. J. H. de Boer, De chemische binding als electrostatisch verschijnsel, VII. — Dr. H. A. J. Pieters, scheik. ing., en M. J. Mannens, Winning van pyridine en van phenol uit ruwe benzol. — Boekaankondigingen. — Personalialia, enz. — Ter bespreking ontvangen boeken. — Correspondentie, enz. — Vraag en aanbod. — Verbetering.

## MEDEDEELINGEN VAN HET ALGEMEEN BESTUUR DER NEDERLANDSCHE CHEMISCHE VEREENIGING.

### *Aangenomen als leden:*

P. R. Scherrl, scheik. ing., Velsen, Rijksstraatweg K 48, scheik. ing. b. d. Ver. Kon. Papierfabr. van Gelder Zonen te Velsen.  
Dr. G. S. de Kadt, Leeuwarden, Willem Lodewijkstraat 45.

### *Aangenomen als donateur:*

„N.V. de Vereenigde Blikfabrieken”, Amsterdam, Damrak 28—30.

### *Candidaat-leden:*

L. H. Sauter, scheik. ing., Treebeek, Treebeekstraat 6, ing. b. d. Staatsmijnen in Limburg;  
voorgesteld door Dr. W. P. Jorissen te Leiden en Dr. H. A. J. Pieters te Treebeek.

S. Schwarz, Zaandam, directeur der N.V. Polak & Schwarz's Essencefabrieken;  
voorgesteld door Prof. Dr. H. I. Waterman te Delft en Dr. W. P. Jorissen te Leiden.

### *Adresveranderingen:*

Dr. G. van der Lee, scheik. ing., Deventer, Radstakeweg 60, scheik. b. d. N.V. Novadel.

Raden Soepardi, scheik. ing., 's-Gravenhage, Daendelsstraat 82, ass. b. d. Rijksrubberdienst.

J. W. Meuser Bourgognion, scheik. ing., Nijmegen, Javastraat 22, ing. Gasfabriek en Waterleiding.

A. Knip, scheik. ing., Martinez, Californië, p/a Shell Oil Comp. G. Schaefer, scheik. ing., Kendal (Java), s.f. Tjepiring.

Th. M. J. M. Meuwis, scheik. ing., s.f. Wringin Anom bij Sitoebondo (Java).

H. Kalshoven, scheik. ing., Zutphen, van der Capellenlaan 28.  
R. J. H. Pot, scheik. ing., Djokja, (Java), s.f. Bantool.

\*\*\*

### **Aangeboden en gevraagde betrekkingen.**

#### *Aangeboden betrekkingen:*

Maastricht, R.-K. Gymnasium en H. B. S. A en B. Met ingang van 1 September a.s. is te vervullen de betrekking van leeraar in scheikunde (25 uur). Brieven (geen stukken) aan den directeur, Dr. A. J. H. Thywissen, Maastricht.

\*\*\*

De N.V. Nederl. Springstoffenfabrieken vraagt voor haar fabriek te Muiden een scheikundig ingenieur of daarmede gelijk te stellen kracht. Uitvoerige sollicitaties in te zenden aan haar kantoor te Amsterdam, Heerengracht 204. Bezoek uitsluitend na oproeping.

\*\*\*

Het Bestuur van de Gasstichting roept sollicitanten op naar de betrekking van ingenieur, hoofd van het technisch bureau der Stichting. In aanmerking komen alleen scheikundig ingenieurs

of academisch gevormde scheikundigen. Ervaring in het gasvak strekt tot aanbeveling, terwijl bewijzen, dat gegadigde zin voor wetenschappelijk onderzoek heeft, moeten kunnen worden overgelegd. Aanvankelijk salaris f 6000.—. Brieven vóór 20 Mei a.s. aan het Secretariaat der Gasstichting, Sweelinckplein 34, 's-Gravenhage. Aanmelding voorloopig uitsluitend schriftelijk.

\*\*\*

De N.V. Philips Gloeilampenfabrieken vraagt voor hare Octrooi-afdeeling te Eindhoven een Octrooi-bezorger met electrotechnische of chemische opleiding. Brieven onder motto „Octrooi-bezorger” met uitvoerige inlichtingen betreffende opleiding, eventuele praktijk, leeftijd, referenties enz. zoo spoedig mogelijk te richten aan de afdeeling Arbeid.

\*\*\*

#### *Gevraagde betrekkingen:*

52. *Chemicus*, chem. docts., 25 jaar, zoekt werkkring, lieft op electrochemisch-technisch gebied, niet aan Holland gebonden, gaarne bereid naar Indië te gaan.

61. *Scheikundig ingenieur*, diploma Delft 1926, oud 27 jaar, zoekt plaatsing. Praktijk: suikercampagnes, verfstoffen en textiel-oliën, vetraffinage; prima referentiën. Voorkeur als bedrijfs-chemicus.

73. *Doctor in de scheikunde*, met practijk als leider research-werk, wenscht anderen leidenden werkkring.

74. Gepromoveerd scheikundige zoekt gelegenheid op een scheikundig-pharmacologisch-bacteriologisch laboratorium wetenschappelijk arbeid (richting Unna—P. Ehrlich) uit te oefenen.

Wil zich ook geldelijk interesseeren in lang bestaande, goed renderende chemische fabriek met vooruitzicht in korten tijd als directeur geplaatst te worden.

**De Secretaris-Penningmeester ontvangt gaarne bericht, indien opnemng in deze rubriek niet meer gewenscht wordt.**

Dr. A. D. DONK, *secretaris-penningmeester*.

Verspronckweg 100, Haarlem, telef. 12928.

## **Nederlandsche Vereeniging voor Biochemie.**

(Sectie der Nederlandsche Chemische Vereeniging).

Algemeene Wetenschappelijke Vergadering op Zaterdag 18 Mei 1929 in het Pharmacologisch Laboratorium, Croeselaan 321 te Utrecht, des voorm. 10.30.

#### *Agenda, Ochtendvergadering.*

I. Symposium over *Methoden van onderzoek bij gasstofwisseling*.

a. M. N. J. Dirken, Inleiding over gasanalytische methoden.  
b. Prof. Dr. H. J. Jordan, Onderzoek der gasstofwisseling bij lagere dieren.

c. Dr. H. Dolk, Onderzoek der gasstofwisseling bij planten.

#### *Agenda, Middagvergadering.*

d. Prof. Dr. A. K. Noyons, Onderzoek der gasstofwisseling bij den mensch.

e. Dr. F. G. Benedict, The Respiratory Quotient.

II. Mededeeling.

Dr. H. J. Vonk (mede namens den Heer H. E. Wolvekamp), Het pu-optimum van trypsine en de reactie van den darminhoud.

III. Verslag van den Secretaris-penningmeester over 1928 volgens art. 11 van het Huishoudelijk Reglement.

De Secretaris:

Dr. R. BRINKMAN.

541.56 : 541.571.2  
DE CHEMISCHE BINDING ALS  
ELECTROSTATISCH VERSCHIJNSEL. VII.

door

A. E. VAN ARKEL en J. H. DE BOER.

§ 13. *Grootheden, noodig bij de berekening van roosterenergieën door middel van kringprocessen.*

Wanneer wij nu de berekening van de roosterenergie ook voor andere verbindingen willen uitvoeren, dan zullen wij daarbij steeds weer de waarde van de *ionisatiespanning* (I), de *electronenaffiniteit* (E), de *sublimatiewarmte* van het metaal (S), den *splitsingsarbeid* voor de molekulen, welke de negatieve ionen leveren (D), en verder, hetzij den afstand van de ionen in het kristal (a), of de constante in de uitdrukking voor de Bornsche afstootingsenergie (B) noodig hebben.

Van deze grootheden moeten de sublimatiewarmte en de splitsingsarbeid voor ieder element afzonderlijk worden gemeten. B en a zijn grootheden, welke onmiddellijk samenhangen met het volumen van de ionen in de kristallen, zooals wij dit in § 8 uit het werk van Goldschmidt en Pauling hebben leeren kennen. Voor den afstand, waarop twee ionen tot elkaar in de kristallen naderen, dus a, is dit zonder meer duidelijk (zie ook § 11). Een groote waarde van B beteekent, dat de ionen relatief groote afstootende krachten op elkaar uitoefenen, dus elkaar minder dicht kunnen naderen dan een ionenpaar, waarvoor de waarde van B kleiner is. Naarmate B grooter is, zal dus de evenwichtsafstand van de ionen (a) ook grooter zijn.

De ionisatiespanning en de electronenaffiniteit hebben betrekking op den overgang van den atoomtoestand in den iontoestand en zullen dan ook samenhangen met de eigenschappen van de *atomen*.

Er blijkt nu een nauw verband te bestaan tusschen de grootte van het atoomvolumen eenerzijds, en ionisatiespanning en electronenaffiniteit anderzijds. Bij een atoom met groot volumen zullen zich die electronen, welke bij de ionisatie worden verwijderd, gemiddeld op grooteren afstand van de kern bevinden, dan bij een atoom met klein volumen. In een reeks van homologe elementen zal dus met toenemend atoomvolumen de ionisatiespanning afnemen. Een ruwe maat voor de grootte van de atomen hebben wij reeds in het volumen, dat door een gramatoom wordt ingenomen (het z.g. atoomvolumen). Deze atoomvolumina hangen natuurlijk af van de temperatuur, waarbij wordt gemeten, en verder van den aggregatietoestand. Wanneer wij bij een reeks *homologe* elementen, zooals de alkalimetalen, de atoomvolumina meten, dan zullen deze getallen de verhoudingen van de werkelijke atoomgrootten vrij juist weergeven. In de volgende tabel zijn naast elkaar gezet de ionisatiespanningen en de atoomvolumina bij 20° C.

Tabel VIII.

	I (Volts)	At. Vol. (cm <sup>3</sup> .)
Li	5.37	11.8
Na	5.12	22.9
K	4.32	45.3
Rb	4.16	56.2
Cs	3.88	70.4

Wij zien hier duidelijk het afnemen van de ionisatiespanning met het grooter worden van het atoom.

Ook in een horizontale reeks in het periodiek systeem is er een samenhang tusschen atoomvolumen en ionisatiespanning. Uit de reeds in 1869 door Lothar Meyer gegeven kurve der atoomvolumina weten wij, dat de alkalimetalen een bijzonder groot volumen hebben. Dit volumen daalt, wanneer wij overgaan naar de reeks der aardalkalimetalen. Wij vinden nu ook bij dezen overgang daarmee in overeenstemming een stijging van de ionisatiespanning, zooals blijkt uit tabel IX. De overeenkomst gaat zelfs zoover, dat allerlei bijzonderheden in den gang der atoomvolumina zich in die der ionisatiespanningen weerspiegelen. In de reeks der alkaliën is de stijging der atoomvolumina van lithium tot caesium niet gelijkmatig. Het verschil is het grootst tusschen Na en K, het kleinst tusschen K en Rb; hetzelfde vinden wij nu bij de ionisatiespanningen. Een dergelijk verband zien wij ook bij de aardalkalimetalen.

Tabel IX.

	I (Volts)	At. Vol. (cm <sup>3</sup> .)
Be	—	5.3
Mg	7.61	14.0
Ca	6.08	25.2
Sr	5.67	32.6
Ba	5.19	36.3

Van groot belang is het verschil in atoomvolumen tusschen de elementen van de hoofdreeksen — dus die elementen, die bij de vorming van positieve ionen edelgasconfiguratie aannemen — en die der nevenreeksen — elementen, welke ionen geven met 18 buitenelectronen. Deze laatste elementen zijn alle gekenmerkt door een klein atoomvolumen en hebben dan ook een groote ionisatiespanning. In de volgende tabel zijn vergeleken de atoomvolumina en de ionisatiespanningen van de elementen van hoofd- en nevenreeks uit dezelfde periode (tabel X).

Tabel X.

	I (Volts)	At. Vol. (cm <sup>3</sup> .)	I (Volts)	At. Vol. (cm <sup>3</sup> .)
K	4.32	45.3	Ca	6.08 25.2
Cu	7.69	7.1	Zn	9.35 9.2
Rb	4.16	56.2	Sr	5.67 32.6
Ag	7.42	10.3	Cd	8.95 13.0
Cs	3.88	70.4	Ba	5.19 36.3
Au	9.25	10.2	Hg	10.39 (13.9)

Zeer opvallend is hier nog, dat de ionisatiespanningen van Au en Hg hooger zijn dan die van Ag en Cd. Weliswaar neemt het atoomvolumen in een verticale kolom in het periodiek systeem in het algemeen toe, maar tusschen de reeks der elementen, te beginnen met zirkoon en die, te beginnen met hafnium, is deze stijging zeer klein of maakt dikwijls plaats voor een daling. Deze bijzonderheid hangt samen met de completeering der N-groep der electronen in de zeldzame aarden, waarmee een verkleining van het atoomvolumen gepaard gaat. Later komen wij op deze z.g. lanthanidencontractie, die het normale stijgen van het atoomvolumen in een verticale kolom tegenwerkt, nog uitvoerig terug.

Tot nu toe hebben wij alleen beschouwd de ionisatiespanningen voor het eerste electron; om echter bv. een magnesiumion te krijgen met edelgasconfiguratie, moeten wij nog een tweede electron

onttrekken. De daartoe benodigde energie zal veel grooter zijn dan die voor het eerste electron, omdat nu dit electron van een achterblijvend *dubbel* geladen ion moet worden gescheiden. Volgens ruwe schatting zouden wij kunnen verwachten, dat deze waarde het dubbele is van de ionisatiespanning voor het eerste electron. Uit tabel XI zien wij, dat inderdaad  $I_2$  bijna het dubbele van  $I_1$  is.

Tabel XI.

	$I_1$	$I_2$	$I_2/I_1$
Mg	7.61	14.96	1.96
Ca	6.08	11.81	1.95
Sr	5.67	10.97	1.94
Ba	5.19	9.95	1.92
Zn	9.35	17.89	1.91
Cd	8.95	16.84	1.89
Hg	10.39	~19	~1.84

Ook voor de *electronenaffiniteit* is een samenhang met het atoomvolumen onmiskenbaar. Echter zijn de electronenaffiniteiten veel moeilijker te verkrijgen dan de ionisatiespanningen, daar zij niet met dezelfde groote zekerheid uit de spectra zijn af te leiden; wij zagen reeds in § 12, dat eerst voor korten tijd de bepaling uit spectrale data mogelijk is geworden.

Hoewel de waarden der electronenaffiniteiten niet bekend waren, was het toch reeds vroeger mogelijk geweest de Bornsche roostertheorie te controleren. Wanneer men voor een alkalihalogenide alle grootheden, die in het kringproces (§ 12) ter berekening van de roosterenergie voorkomen, bekend zijn, behalve de electronenaffiniteit, dan is het mogelijk met behulp van de roostertheorie deze grootheid te berekenen en het was reeds een belangrijke steun voor de theorie, dat Born op deze wijze uit alle alkalichloriden tot ongeveer dezelfde waarde voor de electronenaffiniteit van het chloor kwam.

Daar in alle dergelijke chloorprocessen de electronenaffiniteit altijd samengaat met den splitsingsarbeid, heeft alleen de grootheid D-E praktisch belang. Born<sup>25)</sup> vond nu voor chloor de volgende waarden:

	(D-E) in K. cal.
LiCl	-58
NaCl	-53
KCl	-63
RbCl	-77
CsCl	-61

Gemiddeld is dit voor chloor -62 K. cal.; voor broom vond hij -61 K. cal., voor jood -59 K. cal.

Een directe bepaling der electronenaffiniteit zou mogelijk zijn, wanneer wij slechts van één verbinding de roosterenergie konden meten. Dit is nu niet mogelijk voor vaste zouten, wel kan echter een volkomen analoge grootheid, n.l. de dissociatie-energie van enkele moleculen worden gemeten. Voor HCl is deze energie bepaald volgens de methode van den electronenstoot (Frank en Herz), zoodat daaruit weer de electronenaffiniteit voor chloor uit de betrekking

$$\varphi_{\text{HCl}} = D_{\text{H}} + I_{\text{H}} + (D-E)_{\text{Cl}} + V$$

te berekenen is. Hiermee is de waarde, die Born voor  $(D-E)_{\text{Cl}}$  gevonden heeft, onmiddellijk te controleren. In deze vergelijking zijn n.l.  $D_{\text{H}}$ ,  $I_{\text{H}}$  en  $V$  direct te meten. Voor de splitsingsenergie voor waterstof per gramatoom ( $D_{\text{H}}$ ) worden in de literatuur waarden opgegeven, wisselend tusschen 40 en 50

<sup>25)</sup> Verhandl. deut. physik. Ges. 21, 709 (1919).

K. cal. Deze laatste waarde, die ook door Born in zijn eerste artikelen werd aangenomen, is volgens de laatste onderzoekingen wel de meest juiste.  $I_{\text{H}}$  is verder uit het waterstofspectrum nauwkeurig af te leiden, terwijl ook de vormingswarmte  $V$  goed bekend is. Met behulp van deze gegevens en  $D-E = -62$  K. cal. kwam Born dan tot de conclusie, dat de dissociatie-energie voor HCl (toen nog niet bekend) moest bedragen 320 K. cal., die voor HBr 311 K. cal. en die voor HJ 302 K. cal. of wel in Volts uitgerukt HCl: 13.9, HBr: 13.5, HJ: 13.1 V. Reeds het jaar daarop kwam van de zijde van Foote en Mohler<sup>26)</sup> een prachtige bevestiging. Zij vonden n.l. voor HCl door middel van de methode van den electronenstoot  $\varphi = 14.0$  V. (323 K. cal.)

In 1921 zijn door Knipping<sup>27)</sup> voor de drie bovengenoemde gassen nauwkeuriger metingen gedaan; hij vond: HCl: 14.4 V., HBr: 13.8 V., HJ: 13.4 V. De overeenstemming is goed te noemen, hoewel de waarden nog iets te hoog zijn. Nu had Knipping als ijkwaarde de ionisatiespanning van He gebruikt en daarvoor 25.3 V. genomen. Later bleek aan Lyman, dat die waarde te hoog was en 24.5 Volt moest bedragen, de waarden voor HCl, HBr en HJ van Knipping moeten dus 0.8 Volt worden verlaagd, waarmee de afwijking al reeds naar den anderen kant komt, met  $\varphi_{\text{HCl}} = 313$  K. cal.

Daar met de methode van den electronenstoot de dissociatie-energie van HF nog niet is gemeten, kan de waarde van D-E van fluoor alleen worden berekend uit de roosterenergie van fluoriden. Deze berekening is onlangs uitgevoerd, terwijl ook met de later beter bekend geworden gegevens over vormingswarmte, roosterafstand enz. de waarden van D-E der andere halogenen opnieuw konden worden berekend<sup>28)</sup>.

Met de, behalve voor fluoor, bekende waarden voor de splitsingsenergieën (D) der halogenen zijn dan de electronenaffiniteiten te berekenen. In tabel XII hebben wij deze waarden opgenomen, alsmede ook de waarden voor de electronenaffiniteiten, zooals zij uit de spectra volgen.

	Tabel XII.			
	D-E in Volts	D in Volts	E in Volts	E in Volt uit spectra
F	-2.8	—	—	4.05
Cl	-2.8	1.2	4.0	3.8
Br	-2.8	1.0	3.8	3.45
I	-2.8	0.75	3.55	3.1

De electronenaffiniteit van de halogenen neemt dus af met toenemend volumen, zooals wij op grond van het voorgaande mochten verwachten.

Over de electronenaffiniteit van de overige elementen, welke negatieve ionen vormen, is betrekkelijk weinig bekend.

De electronenaffiniteit, die ons bij de berekening van de roosterenergie van oxyden, nitriden enz. interesseert, is niet de energie, welke gewonnen wordt, wanneer wij aan het atoom één electron toevoegen, maar wel de energie, welke nodig is om aan het atoom zooveel electronen toe te voegen, dat het daardoor een edelgasconfiguratie krijgt. Nu zal het toevoegen van het eerste electron, evenals

<sup>26)</sup> J. Am. Chem. Soc. 42, 1832 (1920).

<sup>27)</sup> Z. Physik 7, 328 (1921).

<sup>28)</sup> I. Kasarnowsky, Z. Physik 38, 12 (1926); A. E. v. Arkel en J. H. de Boer, Physica 7, 12 (1927).

in het geval van de halogenen, een energiewinst met zich meebrengen; het tweede electron zal dan echter door het reeds enkelvoudig negatief geladen ion worden afgestooten, zoodat voor dit proces een energietoevoer noodig zal zijn en wel kunnen wij aannemen, dat deze laatste energie van dezelfde grootte-orde zal zijn, als die, welke noodig is om aan een neutraal atoom een electron te onttrekken, dus van de ionisatiespanning. Nu is de ionisatiespanning voor het eerste electron in de eerste periode van het periodiek systeem 6—12 Volt. Nemen wij aan, dat de electronenaffiniteit voor het eerste electron bij zuurstof evenals bij de halogenen ongeveer + 4 Volt is, dan komen wij tot het resultaat, dat de totale electronen-affiniteit van zuurstof negatief moet zijn.

Voor den overgang van het stikstofatoom tot het stikstofion moeten wij nog een derde electron toevoegen, waarvoor weer een energie noodig zal zijn, vergelijkbaar met de tweede ionisatiespanning van een atoom uit de eerste periode. Daar deze waarde voor borium en koolstof ongeveer 24 Volt bedraagt, moeten wij dus aannemen, dat de totale electronenaffiniteit voor stikstof van de grootte-orde —30 Volt zal zijn.

Inderdaad vindt men nu <sup>29)</sup> met behulp van kringprocessen uit de roosterenergieën van MgO, CaO, SrO, BaO, Li<sub>2</sub>O voor zuurstof een gemiddelde waarde voor D—E van + 10.1 Volt. Uit de roosterenergie van AlN komt men tot een waarde van D—E voor N van ongeveer + 35 Volt. Daar nu in beide gevallen de waarden van D bekend zijn, volgen hieruit direct de waarden van de electronenaffiniteiten, welke, zooals wij uit tabel XIII zien, inderdaad negatief zijn.

Tabel XIII.

	D—E in Volts	D in Volts	E in Volts
O	10	3.5	—6.5
N	~35	~6	~—29

Ten slotte nog een enkel woord over de electronenaffiniteit van het waterstofatoom. Op grond van het feit, dat door Aston vrije negatieve waterstofionen zijn waargenomen, lijkt het waarschijnlijk, dat de electronenaffiniteit een positieve waarde zou hebben. Men heeft ook hier getracht met behulp van kringprocessen de electronenaffiniteit te berekenen. De daartoe benodigde gegevens zijn echter niet nauwkeurig genoeg bekend, zoodat men nog niet tot overeenstemmende waarde is gekomen. Kasarnowsky <sup>30)</sup> vindt met behulp van de roosterenergieën van enkele hydriden, waarvan de dichtheid vrij goed bekend is, — 22 K.cal, dus — 1 Volt; Joos en Hüttig <sup>31)</sup> berekenen echter een waarde + 23 K.cal, dus + 1 Volt. Zoowel Kasarnowsky als Joos en Hüttig gebruikten voor D<sub>H</sub> (splitsingsenergie per atoom) de waarde 40 K.cal; volgens onderzoekingen van Bodenstein <sup>32)</sup> is 53 K.cal de juiste waarde. De electronenaffiniteit voor waterstof wordt dan volgens Kasarnowsky — 9 K.cal, volgens Joos en Hüttig + 36 K.cal. In een later artikel vinden Kasarnowsky en Proskurnin <sup>33)</sup> een waarde,

<sup>29)</sup> A. E. van Arkel en J. H. de Boer, Physica 7, 12 (1927).

<sup>30)</sup> I. Kasarnowsky, Z. Physik 38, 12 (1926).

<sup>31)</sup> G. Joos en G. F. Hüttig, Z. Elektrochem. 32, 201, 294 (1926); Z. Physik 40, 331 (1927).

<sup>32)</sup> H. Bodenstein, Z. physik. Chem. 121, 127 (1927).

<sup>33)</sup> I. Kasarnowsky en M. Proskurnin, Z. Physik 43, 512 (1927).

welke praktisch niet van nul verschilt. In ieder geval schijnt de waarde veel kleiner te zijn dan die der overige halogenen, wat ook met het oog op het feit, dat in het negatieve waterstofion twee electronen door slechts een enkelvoudig positief geladen kern worden aangetrokken, wel eenigszins te verwachten was.

#### § 14. Toepassingen van de roosterenergie.

Wij kunnen overgaan tot de meer algemeene bespreking van de roosterenergie. Het zal daarbij echter blijken, dat de overeenstemming tusschen berekende en waargenomen roosterenergie niet altijd zoo fraai is als in het geval der alkalihalogeniden.

Het feit, dat men bij de berekening der electronenaffiniteit voor zuurstof uit verschillende oxyden tot ongeveer dezelfde waarde komt, is reeds een aanwijzing, dat bij deze oxyden (aardalkali- en alkali-oxyden) de roosterenergie op de door Born aangegeven wijze (zie § 12) berekend kan worden.

Daar, behalve van de fluoriden, de roostertypes der aardalkalihalogenen niet voldoende bekend zijn, is een directe berekening der roosterenergie nog niet mogelijk. Wel kan men natuurlijk met behulp van kringprocessen de grootte van de roosterenergie van deze verbindingen vinden.

Merkwaardig is, dat bij de roosterenergieën van de halogeniden en oxyden van de elementen der nevenreeksen van het periodiek systeem sterke afwijkingen te voorschijn komen tusschen de direct berekende en de uit kringprocessen afgeleide waarden en wel in dien zin, dat altijd de directe berekening een te kleine waarde oplevert. Bij de bespreking der polarisatie zal blijken, dat juist bij deze verbindingen de verwaarloozing van dezen factor niet meer geoorloofd is. Misschien zijn ook reeds de afwijkingen bij de jodiden der alkalimetalen in tabel VII eveneens veroorzaakt door de deformatie van het joodion.

Desalniettemin blijft de roosterenergie bij alle verbindingen, ook al kan zij niet nauwkeurig theoretisch worden berekend, een zeer belangrijke grootte. Terwijl het namelijk nooit mogelijk was geweest om een algemeen verband tusschen de verschillende vormingswarmten aan te wijzen, bleek het aan Grimm <sup>34)</sup> direct, nadat hij een aantal roosterenergieën uit kringprocessen afgeleid had, dat deze grootheden een eenvoudigen samenhang bezitten met *lading, straal en bouw* der ionen.

De invloed van *lading en straal* volgt zonder meer uit de Bornsche roostertheorie.

De roosterenergie van AlN is veel grooter dan die van CaO en deze weer veel grooter dan die van NaCl.

De invloed van den *straal* der ionen is ook zeer voor de hand liggend; de drie volgende regels, welke Grimm opstelde, zijn met de roostertheorie in overeenstemming.

1. De roosterenergie neemt af met stijgenden straal, zoowel van anion als van kation, mits de ionen denzelfden bouw (b.v. alle edelgasconfiguratie of alle achttien buitenelectronen) bezitten:

$$U_{\text{fluoride}} > U_{\text{chloride}} > U_{\text{bromide}} \text{ enz.}$$

<sup>34)</sup> H. G. Grimm, Z. physik. Chem. 102, 113, 141, 504 (1922).

2. De roosterenergieën vertoonen in het algemeen denzelfden karakteristieken gang als de ionenradiën. Voor de edelgasachtige ionen geldt n.l. algemeen, dat de stralen niet regelmatig in de reeks toenemen, maar dat het grootste verschil bestaat tusschen ionen met *argon* en die met *neonconfiguratie* en dat daarna de overgang van de *argonconfiguratie* naar dien met de *kryptonrangschikking* met de kleinste toeneming in straal gepaard gaat, zooals uit tabel IV direct is te zien:

$$r_A - r_{Ne} > r_X - r_{Kr} > r_{Kr} - r_A$$

Eenzelfden gang vertoonen nu de roosterenergieën:

$$U_{Ne} - U_A > U_{Kr} - U_X > U_A - U_{Kr}$$

$$U_{NaF} - U_{NaCl} > U_{NaBr} - U_{NaI} > U_{NaCl} - U_{NaBr}$$

3. Het verschil tusschen de roosterenergieën van twee verbindingen met gelijkgebouwde anionen (kationen) en hetzelfde kation (anion) wordt kleiner met stijgenden straal van het gemeenschappelijk ion:

$$U_{NaCl} - U_{NaBr} > U_{KCl} - U_{KBr}$$

De invloed van den *bouw* der ionen was zonder meer niet direct te voorspellen. Wel kon van het edelgasachtige, doch slechts twee buitenelectronen bevattende, lithiumion, wegens zijn kleinheid worden voorspeld, dat de roosterenergieën van zijn zouten grootter zouden zijn, dan die der natriumzouten, hetgeen ook volkomen door de ervaring wordt bevestigd.

Verder blijkt ook de volgende regel algemeene geldigheid te bezitten.

4. Verbindingen van kationen uit de nevenreeksen (achtien buitenelectronen) hebben grootere roosterenergieën dan die der edelgasachtige ionen, b.v.:

$$U_{Cu^+} > U_{K^+}; U_{Zn^{++}} > U_{Ca^{++}}$$

Ten deele moet dit worden toegeschreven aan de kleinheid der ionen van de nevenreeksen, een tweede belangrijke factor hierbij is de reeds boven aangeduide polarisatie.

Van groot belang voor latere beschouwingen is ook de volgende regel.

5. De roosterenergieën van de halogeniden van de nevenreeksen vertoonen een veel geringere afhankelijkheid van den straal van het anion als de roosterenergieën van de verbindingen uit de hoofdreeksen. De normale daling der roosterenergie bij stijgend volumen van het anion wordt namelijk tegengewerkt door een stijging ten gevolge van een grootere polariseerbaarheid dezer ionen:

$$U_{AgCl} - U_{AgBr} < U_{RbCl} - U_{RbBr}$$

Grimm heeft nog meer dergelijke regels kunnen opstellen; in het bovenstaande zijn de voornaamste echter weergegeven, de andere regels staan hiermee in nauw verband.

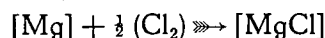
Dank zij deze regels is nu juist de roosterenergie een bruikbare grootheid. Zij stelt ons dikwijls in staat, ook zonder dat de vormingswarmten der optredende verbindingen bekend zijn, iets te zeggen over het algebraïsch teeken en de grootte-orde van het thermisch effect bij een chemische reactie. De grootte van de vormingswarmte bepaalt in groote trekken de stabiliteit van een verbinding. Uit de grootte-orde van de roosterenergie kunnen wij dus

ook al iets zeggen over de stabiliteit van de verbinding en dus aantonen, dat bepaalde verbindingen niet kunnen bestaan.

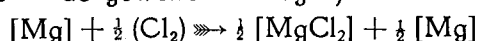
Bijzonder mooie voorbeelden voor dit laatste vinden wij in het werk van Grimm en Herzfeld<sup>35</sup>), die voor een heele reeks onbekende verbindingen, als b.v. neonchloride NeCl, natriumdichloride NaCl<sub>2</sub>, magnesiummonochloride MgCl, magnesiumtrichloride MgCl<sub>3</sub> enz., de vormingswarmte hebben uitgerekend. Dikwijls blijkt het dan, dat de vormingswarmte van een dergelijke verbinding sterk negatief is, waaruit kan worden geconcludeerd, dat de verbinding niet kan bestaan. Weliswaar bepaalt de reactiewarmte niet het afloopen van een chemische reactie, maar is de verandering in de vrije energie daarvoor beslissend, doch dit bezwaar telt hier slechts weinig mee. Bij de vorming toch van een vaste zoutvormige verbinding uit een metaal en een gasvormig halogeen neemt de vrije energie slechts ongeveer 10 K.cal. per mol. minder af dan de totale energie. Grimm en Herzfeld besluiten daarom, dat op grond van hun berekeningen, een reactie vrijwillig moet afloopen, indien zij een positieve warmte-ontwikkeling vinden van minstens 15 K.cal.

Nu is het echter ook nog mogelijk, dat een theoretisch opgestelde reactie een warmteontwikkeling geeft van meer dan 15 K.cal., maar dat de betreffende elementen in andere verhoudingen aanleiding kunnen geven tot reacties met veel grootere warmte-ontwikkelingen.

Zoo vonden zij bijv. voor de fictieve reactie:



een warmte-ontwikkeling van ongeveer 18 K.cal. Er is echter met dezelfde elementen een andere reactie — de gewone — mogelijk:



waarbij de helft van het magnesium onverbruikt blijft. Bij deze laatste reactie komt echter bij de aangegeven hoeveelheden magnesium en chloor een veel hooger bedrag aan energie vrij, nl. 75 K.cal. Deze laatste reactie zal daarom de voorkeur genieten en de verbinding MgCl zal niet worden gevormd.

Men kan eerst recht tot het niet bestaan van een verbinding besluiten, als de gevonden vormingswarmte zeer sterk negatief is. Dit laatste was bijv. voor de hypothetische verbinding NeCl het geval. Gaan wij na, hoe Grimm en Herzfeld de vormingswarmte van deze verbinding berekenden.

Uit een kringproces kan gemakkelijk worden afgeleid, dat:

$$V_{NeCl} = -S_{Ne} - I_{Ne} + E_{Cl} - D_{Cl} + U_{ClNe}$$

Wat weten wij nu van de grootheden achter het gelijkteeken?  $S_{Ne}$ , de sublimatiewarmte van neon, kunnen wij hier weglaten, daar wij toch, ook in ons gedachten-experiment, steeds met gasvormig neon werken.  $I_{Ne}$ , de ionisatiearbeid, is uit spectrale gegevens bekend. Het is een vrij groot bedrag (496 K.cal.), maar het betreft dan ook de arbeid, dien men verrichten moet om aan de stabiele edelgasconfiguratie van neon een electron te onttrekken, om er aldus  $Ne^+$  van te maken.

$E_{Cl} - D_{Cl}$  is, zooals wij weten, bekend, bijv. uit

<sup>35</sup>) H. G. Grimm en K. F. Herzfeld, Z. Physik 19, 141 (1923).

een dergelijk kringproces bij NaCl (zie overigens tabel XII).

Thans rest ons nog de grootte te bepalen van de roosterenergie van de onbekende verbinding NeCl. Daartoe moeten wij aannemen, dat dit hypothetische zout, evenals de bekende zouten, een normaal coördinatierooster zou vormen, b.v. van het keukenzouttype. In dat geval kunnen wij dan zonder meer de formule voor de berekening van de roosterenergie bij het keukenzouttype gaan toepassen:

$$U = N \left(1 - \frac{1}{n}\right) \frac{Ae^2}{a}$$

Het zou natuurlijk kunnen zijn, dat NeCl in een ander type zou kristalliseeren. Voor deze energieberekening hindert dat echter in het geheel niet, daar toch de waarden van A voor de verschillende types betrekkelijk weinig uiteenloopen.

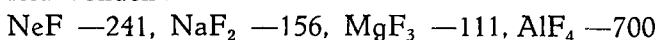
Van groot belang is nu nog de grootte van a. Vergelijken wij  $Ne^+$  met  $Na^+$ , dan zien wij, dat de electronenschil bij  $Ne^+$  aangetrokken wordt door een kernlading, welke één eenheid kleiner is dan bij het  $Na^+$ . Dit heeft tot gevolg, dat  $Ne^+$  iets groter is dan  $Na^+$ , omdat 8 electronen om een effectieve kernlading 9 sterker worden aangetrokken dan 7 electronen door een lading 8. Hieruit kan weer worden geconcludeerd, dat de roosterenergie van het hypothetische NeCl iets kleiner zal zijn dan die van NaCl. Door dus het bedrag van de roosterenergie voor neonchloride gelijk te stellen aan dat van natriumchloride krijgt men een bovenste grens voor de vormingswarmte.

De berekening kan nu voor NeCl worden doorgevoerd.

$$V_{NeCl} = S_{Ne} - I_{Ne} + E_{Cl} - D_{Cl} + U_{NeCl}$$

$$V_{NeCl} = 0 - 496 + 61 + 181 = -254 \text{ K. cal.}$$

Dit resultaat geeft ons onmiddellijk het inzicht, dat het onmogelijk is normale zoutvormige verbindingen van de edelgassen te verkrijgen, waarin deze als positieve ionen zouden optreden. Telkens wanneer bij de ionenvorming de edelgasconfiguratie zou moeten worden overschreden, wordt dit om energetische redenen onmogelijk; als voorbeeld geven wij nog de volgende vormingswarmten voor hypothetische verbindingen, welke Grimm en Herzfeld vonden:



Als grondoorzaak moeten wij daarvoor de ionisatiespanning aanzien, die voor de edelgasconfiguratie bijzonder groot is.

In § 4 hebben we gezien, dat in tegenstelling met de edelgasconfiguratie, de electronenconfiguratie met achttien buitenelectronen soms wel overschreden werd (koper, goud). Met behulp van de bekende vormingswarmten van  $CuCl_2$ ,  $CuBr_2$ ,  $CuO$  en  $CuS$  en bepaalde aannamen over de roosterenergieën (die voor  $CuCl_2$  gelijk aan  $ZnCl_2$ ) kan men door middel van de reeds herhaaldelijk aangegeven kringprocessen de ionisatie-energie voor het tweede electron (dus de stap  $Cu^+ \rightarrow Cu^{++}$ ) berekenen. De hiervoor gevonden waarden: 487 K. cal. uit  $CuCl_2$ , 485 K. cal. uit  $CuBr_2$ , 492 K. cal. uit  $CuO$ , opent nu weer de mogelijkheid om de vormingswarmte voor de niet bestaande verbinding  $CuJ_2$  te berekenen; als resultaat kregen Grimm en Herzfeld ongeveer

12 K. cal., dus een zeer lage waarde. Ook hier kost de overschrijding der stabiele electronenconfiguratie een zeer groote energie. Bij zink, waar de eerste ionisatie geheel normaal meer energie kost dan bij koper, gaat de tweede ionisatie veel gemakkelijker, omdat hier de 18 electronenconfiguratie bereikt wordt.

668.736.3

## WINNING VAN PYRIDINE EN VAN PHENOL UIT RUWE BENZOL

door

H. A. J. PIETERS en M. J. MANNENS.

*Inleiding.* In den regel wordt de ruwe benzol, verkregen door destillatie van de wascholie, die de benzolen uit het gas heeft opgenomen, gereinigd door wasschen met geconcentreerd zwavelzuur, daarna met water en eindelijk met natronloog en nogmaals met water. De gewasschen benzol wordt dan gefractioneerd. Bij de wassing met zwavelzuur worden verschillende onverzadigde verbindingen en andere stoffen, die gemakkelijk aan de lucht veranderen, gepolymeriseerd. De daarbij ontstane harsachtige producten worden met het zuur, dat bovendien nog diverse stoffen oplost, afgescheiden. Voorzover daarbij nog phenolen e. a. zure bestanddeelen overblijven, worden deze door de wassing met loog verwijderd.

Het bezwaar van deze werkwijze is, dat verschillende stoffen, al of niet ontleed, verwijderd worden, die gemakkelijk gewonnen kunnen worden en waarvan de waarde voldoende hoog is, om een afzonderlijke winning te overwegen. Dit geldt vooral voor de pyridine en voor de phenolen, die bij de absorptie van de benzolen uit het gas in de wascholie terecht komen. Het ruwe gas bevat nl. nog de grootste hoeveelheid der bij de droge destillatie der kolen ontstane pyridine. Zoo is het bv. mogelijk door een voorwassing met verdund zwavelzuur de pyridine te winnen, alvorens men overgaat tot de behandeling van de ruwe benzol met geconcentreerd zuur<sup>1)</sup>. Ook kan men vóór de behandeling met geconcentreerd zuur de ruwe benzol wasschen met verdunde natronloog, om op die wijze de phenolen te winnen, en eindelijk kunnen de pyridine-wassing en de phenolwinning beide aan de eigenlijke en gebruikelijke reiniging van de ruwe benzol voorafgaan. De prijzen van pyridine resp. phenolloog bepalen de rentabiliteit van deze voorwassingen. Wij geven in het volgend onderzoek de resultaten weer van laboratoriumproeven betreffende die pyridine- en phenolwassingen.

### *Pyridinewinning uit ruwe benzol.*

*I. Analyse:* Alvorens tot de eigenlijke wassingen over te gaan, moesten wij een goede methode hebben om pyridine kwantitatief te bepalen. Gluud en Schneider<sup>1)</sup> stellen een technische analyse voor, waarbij het pyridinegehalte wordt gelijk gesteld aan de volumetoeneming van 50 cm<sup>3</sup> 35%ig zwavel-

<sup>1)</sup> Gluud u. Schneider, Ber. Ges. Kohlentechnik I, 26, 42, 93.

zuur, wanneer hiermee 5 kg ruwe benzol is gewassen. Deze bepaling geeft echter geen goede uitkomsten. Pogingen om pyridine te bepalen op grond van de vorming van additieproducten met cupriammoonchloride, mercurichloride, cadmiumchloride, loodnitraat e.d. geven geen resultaat, daar al die verbindingen toch nog een te groote oplosbaarheid hebben. Dit bleek ook het geval te zijn met de verbinding, welke ontstaat uit pyridine en jodium. Wel is deze verbinding weinig oplosbaar, doch de oplosbaarheid is nog te groot om er een titratie-methode op te kunnen baseeren. De eenige bruikbare analysemethode is afdestilleeren en opvangen in een bekende hoeveelheid gesteld zuur en hiervan de overmaat terugtitreeren. Daarbij bleek, dat de in de meeste voorschriften gebruikte indicator methyloranje te lage uitkomsten en bovendien een onscherpen omslag geeft. Goede uitkomsten en een betere kleur-omslag verkregen wij volgens Kolthoff<sup>2)</sup> met dimethylgeel en methyleenblauw als indicator. De juiste hoeveelheden hiervan moet ieder voor zich uitzoeken. Ook uit een berekening van de  $p_H$  van een oplossing, welke ontstaat door juiste neutralisatie van pyridine met een sterk zuur, volgt, dat dimethylgeel bij deze titratie goede resultaten zal kunnen geven. Bij onze titratie vonden wij bv. gemiddeld ongeveer 80 mg pyridine op een volume van 100 cm<sup>3</sup>. Deze oplossing is dus 0.01 normaal.

Voor de  $p_H$  van een 0.01 n pyridine-sulfaatoplossing vindt men dan wegens de hydrolytische splitsing een zuurgraad:

$$p_H = 7 - \frac{1}{2} p_b - \frac{1}{2} \log c$$

Waarin  $p_b = 8.9$  en  $c = 0.01$  en dus

$$p_H = 7 - \frac{1}{2} \times 8.9 + \frac{1}{2} \times 2 = 3.55$$

terwijl Kolthoff voor den mengindicator dimethylgeel + methyleenblauw een  $p_H = 3.7$  aangeeft.

*Resultaten*: Wij zuiverden pyridine volgens Vanino als volgt:

Aan 190 g pyridine werd toegevoegd 500 g 10%<sup>o</sup>-ig zoutzuur en vervolgens een oplossing van 675 g HgCl<sub>2</sub> in 5 l kokend water. Na een nacht staan werd de massa afgezogen en uitgewassen. Na omkristalliseeren werd uit de kristallen, na toevoeging van overmaat geconcentreerde loog, de pyridine afgedestilleerd. Uit de zoo verkregen pyridine werd door vast KOH het vocht afgescheiden en nogmaals gedestilleerd. De zoo verkregen pyridine is zuiver en werd gebruikt om een oplossing van bekende sterkte te maken en wel van 6.667 g per liter. Gevonden volgens de destillatie-methode en terugtitreeren met I methyloranje, II methyleenblauw-dimethylgeel als indicator:

I (m. o.)	II (d.g. + m.bl.)
59.41	67.8
60.17	65.0
61.62	66.3
62.25	66.6

Een andere oplossing van „chemisch zuiver” pyridine, waarvan 118.88 mg per 10 cm<sup>3</sup> was opgelost, gaf bij titratie (alle met dimethylgeel + methyleenblauw) de volgende cijfers: (mg pyridine in 10 cm<sup>3</sup>):

115.4	113.7
114.7	113.0
114.9	113.4

Inderdaad bevatte deze pyridine een kleine hoe-

<sup>2)</sup> Kolthoff, Massanalyse II, 66 (1928).

veelheid water. Het blijkt dus wel, dat de beschreven titratie een bruikbare bepaling van pyridine is.

*Titratiefout*. Doordat pyridine zoo'n uiterst zwakke base is, is de titratie moeilijk met groote nauwkeurigheid uit te voeren. Men is n.l. gebonden aan een bepaalde waarde van den titratie-exponent, welke behalve van de dissociatie-constante van de base afhangt van de verdunning, en dus voor elk geval berekend moet worden. De bepaling van het eindpunt kan dan colorimetrisch geschieden, of door het bestaan van een meng-indicator met een kleiner omslagtraject. Doch ook die mengindicator zal alleen bij de met zijn titratie-exponent overeenkomende verdunning juiste cijfers kunnen geven.

Een ander volgt ook uit de volgende berekening: voor de titratie van a mg-aeq. van een zwakke base, met dissociatie-constante  $K_b$ , is na toevoegen van x mg-aeq. zuur: <sup>3)</sup>

$$\frac{a-x}{a} = -\frac{V}{a} H' + \frac{OH'}{OH' + K_b}$$

Dus in dit geval, waar  $K_b = 1.25 \times 10^{-9}$  en

$$H' = 2 \times 10^{-4} \quad (\text{want } p_H = 3.7):$$

$\frac{a-x}{a} = -\frac{V}{a} H' + 0.039$ , waarbij dus  $a-x$  = aantal mg-aeq. zuur, dat te weinig is toegevoegd.

Dit geeft dan de volgende cijfers:

Volume V	a	V/a	$\frac{a-x}{a}$ in %
50	10	5	3.8
100	10	10	3.7
250	10	25	3.4
50	1	50	3
100	1	100	2
200	1	200	0
250	1	250	-1
50	0.1	500	-0.06
100	0.1	1000	-0.16
250	0.1	2500	-0.46

Inderdaad vonden wij bij de hogere pyridine-concentraties te hoge waarden.

Dat de titratie-exponent hier een grooten invloed heeft, moge blijken uit dezelfde berekening, doch nu voor een  $p_T = 3.5$ .

$$\begin{aligned} \frac{a-x}{a} &= -\frac{V}{a} \times 10^{-3.5} + \frac{1}{1 + 10^{-8.9}/10^{-10.5}} \\ &= -\frac{V}{a} \times \{10^{0.5} \times 10^{-4}\} + \frac{1}{1 + 10^{1.6}} = \\ &= -\frac{V}{a} \times 3 \times 10^{-4} + \frac{1}{41} = 0.024 - 0.0003 \times \frac{V}{a} \end{aligned}$$

V	a	V/a	$\frac{a-x}{a}$ in %
50	10	5	2.25
100	10	10	2.1
250	10	25	1.65
50	1	50	0.9
100	1	100	-0.6
200	1	200	-3.6
250	1	250	-5.1
50	0.1	500	-12.6
100	0.1	1000	-27.6
250	0.1	2500	-72.6

<sup>3)</sup> Volgens college van Prof. v. Nieuwenburg, niet gepubliceerd.

Zoo vonden wij met zuivere pyridine de volgende cijfers:

I. Titratie met ongeveer n vloeistoffen:

Afgewogen 20.108 g pyridine, deze met water aangevuld tot 250 cm<sup>3</sup>. Voor iedere titratie genomen 10 cm<sup>3</sup> dezer oplossing, dus 0.804 g pyridine.

	A	B	C
toegevoegd cm <sup>3</sup> 0.927 n H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	15	15	15
verdund tot V cm <sup>3</sup>	50	100	250
teruggetitreerd met cm <sup>3</sup> 0.763 n KOH	5.07	5.06	5.06
gevonden mg pyridine	793	794	793
% fout	-1.4	-1.5	-1.4

II. Met 0.1 n vloeistoffen:

10 cm<sup>3</sup> van de pyridine-oplossing van I verdund tot 100 cm<sup>3</sup>, daarvan genomen 10 cm<sup>3</sup> = 0.080 g pyridine.

	A	B	C
toegevoegd cm <sup>3</sup> 0.1148 n H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	10	10	10
verdund tot V cm <sup>3</sup>	50	100	250
teruggetitreerd met cm <sup>3</sup> 0.0838 n KOH	1.6	1.5	1.2
gevonden mg pyridine	80.1	80.7	82.8
% fout	-0.4	+0.3	+1.75

III. Met 0.01 n titervloeistoffen:

10 cm<sup>3</sup> van de onder II gebruikte pyridine-oplossing, aangevuld tot 100 cm<sup>3</sup>, hiervan steeds genomen 10 cm<sup>3</sup>, dus 0.0080 g pyridine.

	A	B	C
toegevoegd cm <sup>3</sup> 0.01151 n H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	20	20	20
aangevuld tot V cm <sup>3</sup>	50	100	250
teruggetitreerd met cm <sup>3</sup> 0.0084 n KOH	13	11	5
gevonden mg pyridine	9.5	10.9	14.8
% fout	+19	+37	+85

Wij zien, dat de verdunning van grooten invloed is op de resultaten. Een titratie, waarbij de eindoplossing 0.1 grm pyridine in een volume van 100 cm<sup>3</sup> bevat, geeft echter voldoende nauwkeurige resultaten.

Wij kunnen nu nagaan, in hoeverre de *pyridine-wassching volgens Gluud en Schneider*<sup>1)</sup> als technische analyse betrouwbare resultaten geeft:

a. 5 liter ruwe benzol (4,425 kg) gewasschen met 50 cm<sup>3</sup> 35<sup>0</sup>/<sub>0</sub>-ig zwavelzuur. Na voldoende scheiding het zwavelzuur afgelaten.

Hoeveelheid pyridinezwavelzuur = 55.5 cm<sup>3</sup>.

Toename van het zuur = 5.5 cm<sup>3</sup> = 0.124<sup>0</sup>/<sub>0</sub>.

b. De gewasschen benzol van boven, nogmaals gewasschen met 50 cm<sup>3</sup> 35<sup>0</sup>/<sub>0</sub>-ig zwavelzuur.

Hoeveelheid pyridinezwavelzuur = 53.5 cm<sup>3</sup>.

Toename van het zuur = 3.5 cm<sup>3</sup> = 0.079<sup>0</sup>/<sub>0</sub>.

Totaal pyridinegehalte verkregen met deze 2 wasschingen = 0.203<sup>0</sup>/<sub>0</sub>.

c. Pyridinebepaling in het volgens bovenstaande wasschingen verkregen pyridinezwavelzuur volgens de destillatiemethode.

Van het pyridinezwavelzuur genomen 2 cm<sup>3</sup>, deze verdund met water en met natronloog alkalisch gemaakt, daarna ± <sup>4</sup>/<sub>5</sub> deel overgedestilleerd en het

destillaat opgevangen in een afgemeten hoeveelheid 0.1 n zwavelzuur.

Na afloop der destillatie de overmaat zwavelzuur teruggetitreerd met kaliloog 0.1 n, met dimethylgeel en methyleenblauw als indicator. Uit het verbruikte zwavelzuur het pyridinegehalte berekend: 1 cm<sup>3</sup> 0.1 n zwavelzuur = 7.9 mg pyridine.

Volgens deze methode de volgende cijfers gevonden:

Voor het onder a afgelaten pyridinezwavelzuur: Pyridinegehalte in de totale hoeveelheid zuur = 4.515 gram = 0.102<sup>0</sup>/<sub>0</sub>.

Voor het onder b afgelaten pyridinezwavelzuur: Pyridinegehalte in de totale hoeveelheid zuur = 0.358 gram = 0.008<sup>0</sup>/<sub>0</sub>.

Totaal pyridinegehalte = 0.110<sup>0</sup>/<sub>0</sub>.

De berekening van het pyridinegehalte uit de volumetoename van het zwavelzuur is dus niet bruikbaar. Bij het wasschen van ruwe benzol met 35<sup>0</sup>/<sub>0</sub>-ig zwavelzuur, wordt het zuur verontreinigd en hierdoor is de volumetoename niet alleen het gevolg van de in den benzol aanwezige pyridine.

II. *Pyridinewassching van ruwe benzol.*

De volgende proeven geven een inzicht in de hoeveelheid pyridine, die uit ruwe benzol kan worden verkregen, en in de pyridine-concentratie, die het gebruikte zuur kan bereiken.

- 1 Liter ruwe benzol gewasschen met 50 cm<sup>3</sup> 35<sup>0</sup>/<sub>0</sub>-ig zwavelzuur. Pyridinegehalte in de totale hoeveelheid zuur = 1.027 gram.
- 1 Liter ruwe benzol gewasschen met de rest van het onder 1 afgelaten zwavelzuur. Totale hoeveelheid zuur bevat: 1.874 gram pyridine.
- 1 Liter ruwe benzol gewasschen met de rest van het onder 2 afgelaten zwavelzuur. Totale hoeveelheid zuur bevat: 2.667 gram pyridine.
- 1 Liter ruwe benzol gewasschen met de rest van het onder 3 afgelaten zwavelzuur. Totale hoeveelheid zuur bevat: 3.495 gram pyridine.
- 1 Liter ruwe benzol gewasschen met de rest van het onder 4 afgelaten zwavelzuur. Totale hoeveelheid zuur bevat: 3.905 gram pyridine.
- 1 Liter ruwe benzol gewasschen met de rest van het onder 5 afgelaten zwavelzuur. Totale hoeveelheid zuur bevat: 4.531 gram pyridine.

Het pyridinegehalte werd bepaald volgens vorenstaand omschreven destillatiemethode.

Resultaten:

wassching no.	g pyridine totaal (in 50 cm <sup>3</sup> zuur)	toeneming van de hoeveelheid pyridine in g	g pyridine per liter van het zuur
1	1.027	1.027	19.75
2	1.874	0.847	36.75
3	2.667	0.793	53.34
4	3.495	0.828	69.90
5	3.905	0.410	81.35
6	4.531	0.626	98.50

Wij zien dus, dat de per wassching opgenomen hoeveelheid pyridine afneemt en na 4 wasschingen ongeveer tot de helft is gedaald. Het zuur bevat dan ongeveer 80 g pyridine per liter. Dergelijke resultaten verkregen wij bij herhaling der wass-



proeven met een ander monster ruwe benzol, waarvan het pyridinegehalte hooger was, nl. 2.05 g/l. Bovendien werd hier 4 n zwavelzuur gebruikt voor de pyridinewassching, omdat daarmee een betere afscheiding van het zuur verkregen werd. Gevonden :

wassching no.	g pyridine totaal (in 50 cm <sup>3</sup> zuur)	toeneming van de hoeveelheid pyridine in g	g pyridine per liter van het zuur
1	2.26	2.26	45.2
2	3.78	1.52	75.6
3	5.53	1.75	120.6
4	7.10	1.57	141.6
5	7.72	0.62	154.4

### B. Phenolwassching van ruwe benzol.

I. Vooraf werden de pyridine-basen verwijderd door 500 cm<sup>3</sup> benzol te wasschen met 25 cm<sup>3</sup> 4 n zwavelzuur. Nadat het zuur is afgelaten en de benzol met water is nagewasschen, wordt geschud met 6 vol. % = 30 cm<sup>3</sup> 20 %-ige natronloog. Deze wassching werd 3 × herhaald om de phenolen zoo volledig mogelijk te verwijderen.

#### Phenolbepaling volgens Koppeschaar.

II. In elk der drie hoeveelheden phenolloog werd het phenolgehalte bepaald, en wel volgens de methode Koppeschaar<sup>4)</sup> door te behandelen met bromaat-bromide + zuur en de overmaat, niet geaddeerd broom jodometrisch te bepalen. Daartoe wordt het phenol uit de aangezuurde phenolloog eerst afgedistilleerd. Het destillaat wordt in een kolf met terugvloeiakoeler gekookt om zwavelverbindingen te ontleden. Na uitkoken van de zwavelwaterstof voegt men door den koeler 10 cm<sup>3</sup> 20 %-ige BaCl<sub>2</sub>-oplossing toe en maakt alkalisch tov. phenolphthaleïne. Na even doorkoken spoelt men de vloeistof in een maatkolf en vult aan tot 1 liter. In deze oplossing bepaalt men het phenolgehalte, door een deel ervan te pipetteeren in een stopflesch van 300 cm<sup>3</sup> en hieraan toe te voegen 50 cm<sup>3</sup> kaliumbromide-oplossing (5.939 g/l) en 50 cm<sup>3</sup> kaliumbromaat oplossing (1.6666 g/l), waarna men nog 2 cm<sup>3</sup> geconcentreerd zwavelzuur toevoegt en de flesch goed sluit. Na 15 minuten voegt men 10 cm<sup>3</sup> kaliumjodideoplossing (125 g/l) toe, waardoor het niet door de phenolen geaddeerde broom een overeenkomstige hoeveelheid jodium vrijmaakt, die men terugtitreert met 0.1 n thio. Door een blanco proef wordt de sterkte van de bromaat-bromide-oplossing bepaald; 1 cm<sup>3</sup> 0.1 n thio komt overeen met 0.00156 gram phenol.

*Resultaten:* 1<sup>e</sup> wassching. Blanco verbruikt 28.9 cm<sup>3</sup> 0.1 n thio; 10 cm<sup>3</sup> der tot 1000 cm<sup>3</sup> aangevulde phenoloplossing, verkregen uit de eerste wassching, verbruiken 18.7 cm<sup>3</sup> 0.1 n thio. De hierin aanwezige phenolen komen dus overeen met 10.2 cm<sup>3</sup> 0.1 n thio. De eerste phenolwassching verwijderde dus  $10.2 \times 100 \times 0.00156$  g phenol = 1.59 gram.

2<sup>e</sup> wassching. Afgepipetteerd 100 cm<sup>3</sup> van de phenoloplossing.

Teruggetitreerd met 20.25 cm<sup>3</sup> 0.1 n thio, dus verbruikt 28.9 — 20.15 = 8.66 cm<sup>3</sup> 0.1 n thio voor 100 cm<sup>3</sup> der oplossing.

Totaal aanwezig:  $8.65 \times 10 \times 0.00156 = 0.135$  g phenol.

<sup>4)</sup> Koppeschaar, Z. anal. Chem. 15, 233 (1876).

3<sup>e</sup> wassching. Afgepipetteerd 100 cm<sup>3</sup> phenolwater; teruggetitreerd met 27.10 cm<sup>3</sup> 0.1 n thio, dus aanwezig  $1.8 \times 10 \times 0.00156 = 0.028$  g phenol.

Op 500 cm<sup>3</sup> benzol werd dus achtereenvolgens verkregen :

$$1.59 + 0.135 + 0.028 = 1.753 \text{ g phenol} = 3.5 \text{ g/l.}$$

#### Verschillende phenolwasschingen met dezelfde loog.

III. Vervolgens gingen wij na, hoe dikwijls dezelfde loog voor de phenolwassching van ruwe benzol gebruikt kon worden en welke phenolconcentratie daarbij bereikt wordt.

Wij gingen daartoe uit van 1000 cm<sup>3</sup> ruwe benzol, welke met 50 cm<sup>3</sup> 20 %-ig zwavelzuur en daarna met water wordt voorgewasschen.

Daarna wordt geschud met 60 cm<sup>3</sup> 20 %-ige natronloog, waardoor 64 cm<sup>3</sup> phenolloog werden verkregen. Het volume neemt nl. toe, o. m. door de opneming van water. Van die 64 cm<sup>3</sup> phenolloog werd 1 cm<sup>3</sup> afgepipetteerd voor de phenolbepaling. De rest werd gebruikt om er een tweede hoeveelheid ruw benzol, overeenkomende met de overgebleven 63 cm<sup>3</sup> loog, mede te wasschen. Op deze wijze werd dezelfde loog 6 × gebruikt voor de phenolwassching van telkens versche benzol, terwijl ook telkens het phenolgehalte na iedere wassching bepaald werd.

Wassching no.	volume v/d loog in cm <sup>3</sup>		volume v/d gewasschen ruwe benzol in cm <sup>3</sup>	'totaal phenolgehalte v/d loog	
	vóór	na		in g	in g/l
1	60	64	1000	3.22	53.7
2	73	68	985	5.51	87.5
3	67	71	970	8.48	126.5
4	70	73	960	9.87	140.0
5	72	74	947	10.56	147
6	73	75	933	10.52	147

Wij zien dus, dat de loog belangrijke hoeveelheden phenol opneemt, doch dat het vermogen daartoe na de derde wassching sterk vermindert.

#### Afdestilleeren van de aangezuurde phenolloog.

IV. Wij bepaalden vervolgens, hoeveel phenol en in welke concentratie door eenmalige destillatie, na aanzuren en al of niet verdunnen, uit de verkregen phenolloog kan worden verkregen.

a. Daartoe werd van de verkregen 70 cm<sup>3</sup> phenolloog 35 cm<sup>3</sup> aangezuurd met 4 n zwavelzuur en met 200 cm<sup>3</sup> water verdund en grootendeels afgedistilleerd. In het destillaat werd het phenol bepaald, terwijl het residu van de destillatie opnieuw met water verdund en nogmaals gedistilleerd werd. Wij verkregen de volgende resultaten :

$$\begin{array}{l} 1^{\text{e}} \text{ destillaat: } 4.915 \text{ g phenol in } 200 \text{ cm}^3 \\ 2^{\text{e}} \text{ " } 0.085 \text{ " " " } 200 \text{ " } \end{array}$$

totaal 5.0 g phenol, hetgeen overeen-

komt met 10 g phenol voor de totale phenolloog, waarin door direkte analyse 10.5 gram was gevonden. Het eerste destillaat is een 2.5 %-ige phenoloplossing.

b. Vervolgens werd de overige 35 cm<sup>3</sup> van de phenolloog, na aanzuren met 50 cm<sup>3</sup> 4 n zwavelzuur, zonder verder te verdunnen afgedistilleerd, zoals boven werd aangegeven. Wij verkregen :

1<sup>e</sup> destillaat met 4.93 g phenol, volume 79 cm<sup>3</sup>  
1<sup>e</sup> " " 0.055 " " " 82 "

totaal 4.98 g phenol .

Het eerste destillaat, dat evenals onder a ruim 98% van de totale hoeveelheid phenol bevat, is hier een 6.25%-ige phenoloplossing.

C. *Invloed van de voorwassing op de eigenlijke reiniging van de ruwe benzol.*

Behalve dat door de voorwassing met verdund zwavelzuur en verdunde natronloog pyridine en phenolen verkregen kunnen worden, is het te verwachten, dat die voorwassing de eigenlijke benzol-

wassing zal verlichten. Wij hebben dan ook getracht, de juistheid van deze veronderstelling na te gaan. Inderdaad bleek, dat bij wassing van de voorbehandelde ruwe benzol met de gebruikelijke hoeveelheden geconcentreerd zuur en loog het product na destillatie een veel geringere kleuring geeft bij de zwavelzuur-reactie volgens Spilker<sup>5)</sup>.

Wij konden dan ook de hoeveelheden geconcentreerd zuur en loog aanmerkelijk verminderen, en wel van 5 vol. % zuur gaan tot 3% en van 6 vol. % loog tot 4%, terwijl daarbij het waschverlies bovendien belangrijk daalt. De resultaten zijn in het volgend overzicht weergegeven:

<sup>5)</sup> Keller's Laboratoriumsbuch f. d. Kokerei, Halle 1923.

	vóórwassing met vol. %		wassing met vol. %		waschverlies in vol. %	le druppel bij t° C.	destillatie				kleurreactie met zwavelzuur v/h destillaat tot 100° C	broomgetal
	4 n zuur	4 n loog	sterk zuur 66° B	4 n loog			tot 80° C	tot 100° C	tot 185° C	destillatieverlies in vol. %		
gewone wassing.	—	—	5	6	8	70.8	14	70	91	9	0.3	∠ 0.3
wassing A	5	5	5	6	10	71	6	72	91	9	geen	∠ 0.3
wassing B	5	5	4	5	6	71.5	6	70	91	9	zeer gering	∠ 0.3
wassing C	5	5	3	4	5.2	71	7	72	92	8	0.3—0.5	0.3

### Conclusies:

1. De voorwassing van de ruwe benzol heeft verschillende voordeelen.

Er worden belangrijke hoeveelheden pyridinebasen en phenolen verkregen, afhankelijk van de hoeveelheden ervan, die in de ruwe benzol voorkomen, en wel bv. voor 16 t ruwe benzol:

a. 34 kg pyridine in den vorm van een verdunde zwavelzure oplossing met 150 g pyridine per l.

b. 50 kg phenol, in den vorm van een phenolloog met 140 g phenol per l;

c. een vermindering van het totale zwavelzuurverbruik voor de benzolreiniging van 30%, waartegenover staat een vermeerdering van de hoeveelheid loog van 50%;

d. vermindering van het waschverlies met 35%.

2. Voor de bepaling van pyridine is men op de destillatie-methode aangewezen. Daarbij moet men dimethylgeel + methyleenblauw als indicator ge-

bruiken en niet methyloranje, en liefst in niet te verdunde oplossing titreeren.

3. De volgende tabel (op deze blz. links beneden) geeft een overzicht, dat berekend is voor een wassing van 16 ton ruwe benzol.

Heerlen, Centraal Laboratorium der Staatsmijnen, April 1929.

### BOEKAANKONDIGINGEN.

340.67 : 615.9(021)

Dr. L. v. Itallie en Dr. U. G. Bijlsma, Toxicologie en gerechtelijke scheikunde, 1ste deel, 1928, 403 blz. Amsterdam, D. B. Centen's Uitg.-Mij.

Zoals de titel van het boek reeds aangeeft, wordt hier meer geboden dan alleen forensische chemie. De schrijvers zijn er in geslaagd in een betrekkelijk compacten vorm een overzicht te geven van het geheele uitgebreide gebied der toxicologie.

Na eenige algemeene hoofdstukken (waarbij alleen valt op te merken, dat bij de statistiek de gegevens van het Scheikundig Laboratorium te Weltevreden hadden verwerkt kunnen worden) en de overzichtelijk samengestelde hoofdstukken over opneming, verdeling, omzetting en verwijdering van vergiften, vergiftigingsverschijnselen, behandeling, verschijnselen na den dood en veranderlijkheid van vergiften in het lijk (die gedeeltelijk speciaal voor den arts van belang zijn) komen de schrijvers tot de methodiek van het onderzoek.

De methoden worden onderverdeeld in fysieke, chemische en physiologische. Bij de fysieke methoden wordt door schr. zeer terecht waarde gehecht aan spectroscopie en spectrograaf, o.a. omdat hierdoor zeer kleine hoeveelheden stof kunnen worden geïdentificeerd. De chemische methoden omvatten de zeer nuttige voorproeven, de beschrijving van toestellen en reagentia met de manier, waarop ze te zuiveren zijn, uitgaande van stoffen, die voldoen aan de eischen van de pharmacopeeën, waarbij vooral op waarde geschat zullen worden de eigen ontdekkingen der schrijvers op dit gebied. Vervolgens de algemeene methodiek op vluchtige vergiften en onderzoek op metaalvergiften, waarbij de verschillende destructie-methoden uitvoerig zijn beschreven.

	Gewone wassing	Wassing		
		A	B	C
Gebruikt in kg. zuur 66° Bè loog 19° Bè	1472 1106	1635 2027	1341 1843	1047 1659
Kosten in guldens: Zuur 66° Bè loog 19° Bè totaal	47.54 20.46 68.00	52.81 37.50 90.31	43.31 34.10 77.41	33.82 30.69 64.51
Opbrengst in kg: Pyridine Phenol	— —	34.56 50.88	34.56 50.88	34.56 50.88
Gewassen benzol: hoeveelheid in tonnen	14.72	14.40	15.04	15.17
Hoeveelheid in tonnen destillaat tot 185° C.	13.40	13.10	13.69	13.96

Bij het hoofdstuk over de physiologische methoden wordt door schr. terecht opgemerkt, dat ze soms nog licht brengen, wanneer een physisch of chemisch onderzoek niet tot het gewenschte doel voert. Het hoofdstuk over bloed en bloedkleurstoffen is uitgebreid en volledig behandeld.

In het bijzonder gedeelte is voor elk artikel de volgende indeeling volgehouden: algemeene opmerkingen, oorzaken van vergiftiging, verschijnselen, behandeling, doodelijke dosis, verschijnselen na den dood, opsporing en quantitative bepaling, waar noodig aangevuld met opsporing in veel voorkomende gevallen (urine, lucht, levensmiddelen enz.).

De onderzoeker krijgt door het lezen van dit boek een brederen kijk op toxicologisch onderzoek en zal ook weten in gevallen, dat lijkeelen moeten worden onderzocht, waar hoofdzakelijk het vergift te vinden is. De Berlijnsch-blauwreactie op HCN (blz. 225) wordt gevoeliger door niet met NaOH alkalisch te maken, maar met een mengsel van soda en bicarbonaat (Kolthoff, Pharm. Weekblad 1917, 1157). De toevoeging van een druppel ferrichloride is overbodig. De reacties op picrotoxine en digitaline (blz. 93) zullen wel als voorbeelden bedoeld zijn, daar ze anders beter in het 2e deel van het boek een plaats gevonden hadden.

Het boek is geschreven in een aangenaam leesbaren vorm en de druk laat aan duidelijkheid niets te wenschen over. Vooral in het algemeene gedeelte zijn ter verduidelijking van den tekst schetsen van toestellen e.d. aangebracht. Het boek voorziet in een behoefte en is een aanwinst voor het studiemateriaal op het gebied van de toxicologie.

N. Schoorl.

\* \* \*

545.2(021)

Dr. I. M. Kolthoff, Die Massanalyse II: Die Praxis der Massanalyse. Berlin, Verlag von Julius Springer, 1928, 512 blz.

Spoedig na het 1e deel van Kolthoff's Massanalyse (1927), dat de „Theoretischen Grundlagen” behandelde, is het 2e deel verschenen, dat daarbij aansluit en dit leerboek der titreeranalyse completeert. Beide deelen zijn trouwens van elkaar onafhankelijk. Dit tweede deel is, hoe interessant de theoretische beschouwingen ook mogen zijn, voor de laboratoriumtoepassingen op zich zelf voldoende.

In de eerste plaats wordt in het algemeen de nauwkeurigheid der methode behandeld en in verband daarmee de ijking van en de eischen te stellen aan de maatapparaten en tevens de oertiterstoffen. Bij deze stelt Schr. zich met R. Wagner op het standpunt, dat naast de oertiterstoffen in den zin van Sørensen, waarin dus analytisch alle mogelijke verontreinigingen tot een bekende grens zijn uitgesloten, ook andere titerstoffen toelaatbaar zijn om titreeroplossingen op te stellen, wanneer deze in hun werkingsgraad met een oertiterstof door een precisietitratie zijn vergeleken. Wanneer men zich dan daarbij beperkt tot ééne bepaalde toepassing, nl. tot de titratie, waarvoor de vergelijking plaats vond, is tegen dit standpunt weinig in te brengen. Toch wekken deze secundaire oertiterstoffen altijd het gevoel van onzekerheid, omdat men ze niet zoo door en door kent als de eerstgenoemde groep.

De bijzondere hoofdstukken over de Neutralisatieanalyse, Neerslag- en Complexvormingsanalyse en Oxydatie- en Reductiereacties omvatten nagenoeg alle titreermethoden, die in de practijk voorkomen. Elke methode is daarbij fundamenteel behandeld, dikwijls met zeer oorspronkelijke, wel is waar persoonlijke, maar daarom niet minder belangrijke opmerkingen toegelicht, die het boek zeer zeker onderhoudender maken dan dit bij een gewoon compilatiewerk het geval zou zijn. Toch vormt deze methode geen gevaar voor de behandeling der stof, daar Schr. daardoor zelf aan den lezer de leer voorhoudt,

om niets op gezag aan te nemen, maar zelf steeds na te probeeren.

Het bestaansrecht van dit boek is onbetwistbaar. Gij behoeft het *niet naast* Beckurts' Titiranalyse te gebruiken, zooals Schr. zelf U in alle bescheidenheid aanraadt. Integendeel, het zal U zelden in den steek laten, wanneer ge een titreermethode voor een bepaald doel zoekt en verschaft U dan uitstekende inlichtingen.

N. Schoorl.

\* \* \*

347.77(022)

Mr. J. van Loon, De beteekenis van octrooien voor de industrie. Deventer, Æ. E. Kluwer, 1929, 44 blz., f 1.—.

Een overzicht van een openbare les, die de schrijver als privaatsdocent te Delft heeft gegeven. Dit maakt al duidelijk, dat het algemeene gedeelte over octrooirecht en het historisch overzicht kort is gehouden. De inhoud is een verklaring van de omstandigheden, die maken, dat octrooien als prikkel tot het doen van uitvindingen, als oorzaak van industriele monopolies, als prikkel tot samengaan van industrieën en als waardeobject van uitnemend belang kunnen zijn. Die verklaring geschiedt toegelicht door vele goede voorbeelden, welke de schrijver (die juridisch adviseur van Noury & van de Lande is), veelal dichter bij had kunnen vinden, maar die hij ontleend heeft aan Amerikaanse en Deutsche toestanden.

A. J. C. de Waal.

\* \* \*

631.8:66(021)

Die künstlichen Düngemittel (die Handelsdünger unter Berücksichtigung der Wirtschaftsdünger) von Dr. A. von Nostitz und J. Weigert. Stuttgart, Ferdinand Enke (Enke's Bibliothek für Chemie und Technik unter Berücksichtigung der Volkswirtschaft, XVI Band), 1928, 419 blz., mit 51 Textabbildungen und 1 farbigen Tafel, geh. R.M. 26.—, geb. R.M. 28.

Na een bespreking van de natuurlijke meststoffen (ongeveer 70 pag.) worden de verschillende kunstmatige meststoffen systematisch behandeld. Hierbij wordt in het kort hun bereidingswijze aangegeven en uitgebreider hun gebruik en hun invloed op de biologische eigenschappen van den bodem en op de groei-kracht der verschillende planten. Een belangrijk feitenmateriaal is hiermee verzameld; jammer slechts, dat opgaven omtrent het wereldverbruik der diverse kunstmestsoorten ontbreken.

In de laatste 60 pag. van dit boek, dat zeer zeker aan belangstellenden kan worden aanbevolen, worden voor een groote reeks cultuurplanten nog de benodigde meststoffen, met vermelding van de in verschillende gevallen gewenschte hoeveelheden, besproken.

G. Berkhoff Jr.

\* \* \*

016:664(022)

Bibliographie des Brauwesens, von Dr. F. Schoellhorn. Ergänzungsheft, herausgegeben von der Gesellschaft f. d. Geschichte u. Bibliographie des Brauwesens, Berlin, Seestrass.

Dit aanvullingsboekje is waarschijnlijk, te oordeelen naar de nummers der bladzijden 115—158, een gedeelte van het jaarboek van bovengenoemde vereeniging, aan wie Schoellhorn de verdere redactie van zijn boek heeft overgedragen; het zal dus ook wel „los” te krijgen zijn. Prijsopgave ontbreekt. Het is in denzelfden trant gehouden als het hoofdwerk en geeft 128 titels op van boeken enz., verschenen vóór 1928 en niet opgenomen in het hoofdwerk, een vijftigtal verbeteringen in hetzelfde en 35 geheel nieuwe uitgaven sedert 1928.

L. Heintz.

## PERSONALIA, ENZ.

Bij beschikking van den Minister van Financiën zijn opnieuw benoemd in de commissie van deskundigen, bedoeld in de wet bevattende nadere bepalingen omtrent den accijns op den wijn: tot voorzittend lid Prof. Dr. A. F. Holleman, oud-hoogleraar aan de Universiteit van Amsterdam; tot plaatsvervangers van het voorzittend lid Prof. Dr. G. Hondius Boldingh en Prof. Dr. A. H. W. Aten, hoogleraren aan genoemde Universiteit.

\* \* \*

Dr. A. J. Ultée, directeur van het Proefstation Malang, is benoemd tot corresponderend lid der Kon. Akademie van Wetenschappen te Amsterdam, afdeling wis- en natuurkunde.

\* \* \*

Aan de Universiteit te Leiden zijn geslaagd voor het doctoraalexamen wis- en natuurkunde (hoofdvak pharmacie) de Heeren Liem Mo Djan en P. Th. Luyckx.

\* \* \*

In het Alg. Nederl. Landbouwblad bepleit Prof. Ir. J. Hudig (Wageningen) de instelling van een *bedrijfslaboratorium* voor de suikerindustrie.

\* \* \*

De gemeenteraad te Nijmegen heeft met ingang van 1 Sept. a.s. eervol ontslag verleend aan Dr. P. A. A. van der Beek als leeraar in de scheikunde bij het middelbaar onderwijs aldaar.

\* \* \*

Aan de Universiteit te Leiden zijn bevorderd tot doctor in de wis- en natuurkunde: op proefschrift „Intramoleculaire omzettingssnelheden van naphthylacetylchloraminen”, de Heer A. P. J. Hoogeveen, geboren te Oegstgeest, en op proefschrift „Onderzoekingen over de analyse van kinabast en het daaruit bereide vloeibare extract”, de Heer J. A. C. van Pinxteren, geboren te Vlaardingen.

\* \* \*

Aan de Technische Hoogeschool te Delft is met lof bevorderd tot doctor in de technische wetenschap, op proefschrift „Analytische studiën in verband met de samenstelling van eenige onvoldoend gekende vetten”, de Heer J. van Loon, scheikundig ingenieur, geboren te Rotterdam.

\* \* \*

Aan de Universiteit te Utrecht is met lof geslaagd voor het doctoraalexamen wis- en natuurkunde, hoofdvak pharmacie, de Heer H. J. Vlezenbeek.

\* \* \*

Op de „waterverontreinigingsdag”, een vergadering te Utrecht belegd door de Nederlandsche Heidemaatschappij, heeft Dr. Jan Smit gesproken over „Waterverontreiniging van het standpunt der overheid”.

\* \* \*

Op uitnodiging van de Chemische Vereeniging te Zürich heeft Dr. J. R. Katz 30 April ll. een voordracht gehouden over „Roentgenspektrographie der hochmolekularen Substanzen”.

## TER BESPREKING ONTVANGEN BOEKEN.

- H. Heller, Chemie, Analyse, Technologie der Fettsäuren, des Glycerins und der Türkisch-rotöle (Ubbelohde's Handbuch III, 1); Leipzig, Hirzel, 1929, 392 blz.  
 V. Rissel, Die Erzeugung und Verwendung von flüssigem Chlor; Wien, Zentral-Gewerbe-Inspektorat, 1928, 12 blz.  
 L. Michaelis, Oxydations-Reductions-Potentiale; Berlin, Springer, 1929, 171 blz.  
 V. Kohlschütter, Smith-Habers Praktische Uebungen, zur Einführung in die Chemie, 3. Aufl., Karlsruhe, Braun, 1928, 132 blz.  
 J. J. Thomson, Beyond the electron, Cambridge, University Press, 1929, 43 blz.  
 K. K. Darrow, Elementare Einführung in die Wellenmechanik; aus dem englischen übersetzt und ergänzt durch E. Rabino-witsch, Leipzig, S. Hirzel, 1929, 102 blz.  
 Register of fellows, associates, etc. Institute of Chemistry. Londen, 1928, 388 blz.

## CORRESPONDENTIE, ENZ.

K. te A. H. A. Gardner, Untersuchungsmethoden der Lack-u. Farbenindustrie, is besproken op blz. 232 van den loopenden jaargang.

L. te C. J. Schwyzer, Die Fabrikation der Alkaloide, is besproken op blz. 93 van jaargang 1928.

d. K. te M. R. W. Pohl, Einführung in die Elektrizitätslehre, is besproken op blz. 580 van jaargang 1927.

L. te C., d. K. te M., E. te D., H. te G., K. te d. B., v. O. te A. en K. te A. De door U opgegeven boeken zijn alle ter bespreking aangevraagd. Worden zij door de uitgevers gezonden, dan zult U de titels aantreffen onder „Ter bespreking ontvangen boeken” en wordt U verzocht de gewenschte boeken ter recensie aan te vragen.

\* \* \*

Wie fabriceert hier te lande of elders cellophaan?

\* \* \*

Men vraagt in welke Nederl. bibliotheek te vinden is: Brass World, Vol. 1, p. 413 (1905), art. Sperry.

\* \* \*

*Corrigeeren van drukproeven.* De Redactie bezit een vijftal exemplaren van de brochure „Eenige regelen voor het samenstellen van handschrift, dat moet worden gedrukt, en het corrigeeren van drukproeven” door wijlen E. J. de Groot, directeur der Stadsdrukkerij te Amsterdam. Belangstellenden wordt een exemplaar gaarne, zoo noodig voor eenige weken, ter leen gezonden.

\* \* \*

*Recensies.* Het is niet alleen van belang voor de schrijvers en uitgevers, maar ook vooral voor de lezers van dit Weekblad, dat de bespreking van recensie-exemplaren spoedig plaats vindt. Vandaar de nieuwe bepaling, dat zij, die een boek niet binnen drie maanden na ontvangst bespreken, tot aan de inzending van de recensie niet in aanmerking komen voor de toezending van nieuwe boeken.

\* \* \*

*Handschriften voor het Recueil en het Chem. Weekblad.* Men wordt verzocht, met het oog op de zetkosten, zoo weinig mogelijk uitgewerkte structuurformules met benzolzeshoeken enz. en dus zooveel mogelijk zoogenaamde „horizontale” structuurformules te gebruiken. Verder beperke men het aantal tabellen.

## VRAAG EN AANBOD.

*De Redactie belast zich slechts met de doorzending van de naar aanleiding van deze rubriek binnenkomende brieven. Zij verstrekt geen inlichtingen en noemt de namen van aanbieders of afzenders niet.*

*Ter overneming aangeboden:*

- Van der Waals-Kohnstamm, Lehrbuch der Thermodynamik I en II.  
 Le Blanc, Lehrbuch der Elektrochemie.  
 Max Planck, Thermodynamik.  
 W. Ostwald, Grundriss d. allgemeinen Chemie.  
 J. Walker, Physikalische Chemie.  
 Iemand wensch Chem. Weekblad 1919 tot Jan. 1929 (op enkele exemplaren na compleet) te ruilen voor boeken op organisch of colloid-chemisch gebied.

*Ter overneming gevraagd:*

- Chem. Abstracts.  
 Broedstoof.  
 Droogstoof.  
 J. Thomsen, Thermochemische Untersuchungen, deel IV (1886).  
 F. Zernike, Dissertatie Amsterdam, 1914.  
 M. Sypkens, Dissertatie Groningen, 1911.

De hoofdredacteur (redacteur-administrateur) zal gaarne ontvangen: jaargangen en afleveringen van Recueil en Chem. Weekblad, op 't bezit waarvan en afleveringen niet meer prijns stelt.

**Men wordt dringend verzocht, bericht te zenden, zoodra de plaatsing in deze rubriek door een ontvangen aanbieding niet meer noodig is.**

## VERBETERINGEN.

Op blz. 228, 2e kolom, regel 26, staat 5% mierenzuur, lees 0.5% mierenzuur.

Op blz. 279, 2e kolom, regel 11 v.o., staat Harrington, lees Harington.