

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. — Klinisch Analyst-examen (1e gedeelte). — Verslag van het Chemisch Analyst-examen Augustus—September 1929. — Dr. J. J. van Laar, iets over reactiesnelheden. — Dr. Ir. H. A. J. Pieters en J. H. van der Heyden, Bepaling van het calciumoxyde-gehalte in ongebluschte kalk. — Boekaankondigingen. — Chemische kringen. — Personalía, enz. — Ter bespreking ontvangen boeken. — Correspondentie, enz. — Vraag en aanbod.

MEDEDEELINGEN VAN HET ALGEMEEN BESTUUR DER NEDERLANDSCHE CHEMISCHE VEREENIGING.

Oud 26 jaar is op Java overleden Dr. R. P. Dikshoorn, scheikundige bij de Bataafsche Petroleum-Maatschappij te Balik Papan, lid der Nederlandsche Chemische Vereeniging.

Candidaat-leden:

- Ir. J. Bergmans, Eindhoven, Ooievaarslaan 17, werktuigk. ing. b. d. N.V. Philips' Gloeilampenfabrieken; voorgesteld door Ir. J. A. M. van Liempt te Eindhoven en Dr. A. D. Donk te Haarlem.
- Ir. B. Beszelzen, Deurne-Zuid (Antwerpen), Herenthalschelaan 413, Administrateur-Délégué der Société Internationale d'Exploitation; voorgesteld door Dr. W. P. Jorissen en Dr. A. D. Donk.
- Ir. G. C. v. d. Leck, Hillegersberg, Villapark 1, Directeur der N.V. De Rotterdamse Melknerichting; voorgesteld door Dr. J. D. Jansen te Rotterdam en Dr. L. E. den Dooren de Jong te Rotterdam.
- Th. J. J. A. Manders, Eindhoven, Antoniusstraat 18, natuurkundige b. d. N.V. Philips' Gloeil. fabr.; voorgesteld door Ir. J. A. M. van Liempt te Eindhoven en Dr. A. D. Donk te Haarlem.
- Dr. F. Schöenberger, Maastricht, Aylvalaan 40, ing. b. d. Eerste Nederl. Cement-Industrie te Maastricht; voorgesteld door Ir. Th. P. L. Petit te Maastricht en Dr. A. D. Donk te Haarlem.*

Candidaat-buitengewoon lid:

- H. F. Guichart Henriques de Castro, scheik. stud., Delft, Delfg.w. 213; voorgesteld door Dr. A. D. Donk en Dr. W. P. Jorissen.

Adresveranderingen:

- Drs. H. A. Boekenoogen, Zürich VI, Bolleystrasse 34 II.
- Drs. J. B. Buys, Utrecht, Hartingstraat 14.
- D. Cannegieter, chem. cand., Soesterberg, Waarnemersschool L. V. A., adsp. gasofficier.
- Ir. C. P. van Dijk, Haarlem, Tetterodestraat 50.
- G. E. van Gils, chem. stud., Utrecht, Nassastraat 25bis.
- Dr. P. H. Hermans, Breda, 2de Muntstraat 3.
- Dr. J. Kastelein, „La Seda de Barcelona”, Prat de Slobregat, scheik. b. d. Holl. Kunstzijde-Industrie.
- Dr. T. v. d. Linden, Hilversum, Zonnelaan 22, tel. 383.
- Ir. J. W. le Nobel, Bussum, Vossiuslaan 7, scheik. ing. b. d. B.P.M.
- Ir. A. Rooseboom, Pasoeroean, Proefstat. v. d. Java-Suikerind.
- Ir. G. J. J. Valette, Rotterdam, van Borselenstraat 2a, ing. b. d. Benzine inst. d. K. N. Petr. Mij.

Aangeboden en gevraagde betrekkingen.

Aangeboden betrekkingen:

Aan fabriek van middelbare grootte wordt voor laboratorium en bedrijf gevraagd een scheikundig ingenieur met minstens 3 jaar fabriekspraktijk.

Zie voor nadere bijzonderheden adv. in No. 40 van dit blad.

Scheikundig ingenieur gevraagd door den Chemisch-Technischen Raad voor de Waschindustrie voor onderzoekingen liggend op wasscherij-technisch en wasscherij-chemisch gebied. Aanvangsalaris f 3000.—. Standplaats Tilburg. Bij voorkeur R.K. Brieven a. d. vice-voorzitter Kamerbeek, Anslijnstraat 2, Haarlem.

Dr. A. D. DONK, secretaris-penningmeester.
Verspronckweg 100, Haarlem, telef. 12928.

Klinisch Analystexamen (1ste gedeelte),

gehouden van wege de Nederl. Chemische Vereeniging.

Geslaagd te Utrecht op 4 en 5 October de dames: L. M. Noome, G. Plantinga, I. M. A. Chr. Schaedtler en J. H. Wildervanck. Afgewezen één candidaat.

Verslag van het Chemisch Analyst-examen Augustus—September 1929.

Het aantal aangiften bedroeg in totaal 142.

Aan het *voórexamen*, dat te Haarlem werd afgenomen, namen 17 candidaten deel; er slaagden 14, waarvan 6 deelnamen aan het examen 1e gedeelte.

Voor het *eerste deel* meldden zich aan 82 candidaten. Het schriftelijk gedeelte werd afgenomen te Haarlem, Rotterdam en Groningen op 13 Augustus, het mondeling gedeelte te Haarlem en Rotterdam van 22—30 Augustus. Geslaagd zijn de dames B. H. ten Cate, M. A. W. Cramer, F. Dugour, C. J. M. Haussen, B. H. van der Hoogt, E. B. Koelewijn, E. Koert, M. F. Konijn (klinisch), G. Koopmans, A. A. B. Looijen, A. Maas, L. M. Noome, A. M. Oosterman, J. L. Plomp, H. J. Reinking, I. M. A. C. Schaedtler, A. E. Schouten, C. P. M. Swemle, G. E. Swierstra, D. H. Timmermans, F. K. C. Troost, G. C. Visser, T. de Vries, A. E. H. J. van Vugt, M. Wagenaar, J. H. Wildervanck, A. R. A. Zuyderhoff en M. van Zwet en de heeren J. Bakker, J. B. L. Beekman, M. A. Borst, W. H. van Delden, R. Eelhart, J. de Hek, S. Hogerheyde, D. Hyma, W. H. Jansen, S. de Jong, M. J. Kuylaars, J. F. Th. Lem, A. van der Linde, W. F. van der Linden, J. H. van der Meer, G. van Minnen, J. D. R. Modderkolk, R. Monster, H. Nieuwenhuijs, F. A. Oonk, J. R. van Oortmerssen, S. J. Penders, K. Potrafke, J. Roeg, P. W. van der Sluys, P. J. Smit, H. G. Snijders, H. Vasbinder, T. Visser en H. J. de Vries.

Afgewezen 22 candidaten, terwijl 2 candidaten zich terugtrokken

Het examen *2e gedeelte* werd midden September afgenomen te Rotterdam, Utrecht, Deventer en Nijmegen. Voor dit gedeelte van het examen meldden zich aan 43 candidaten, waaronder 3 zich ook voor het 1e gedeelte hadden opgegeven. Geslaagd zijn de dames J. C. Barents, W. Bekker, J. G. Blees, E. J. D. Felperlaan, E. Friezen, W. de Jong, P. J. M. Kaanders, M. J. A. Koop, C. M. A. Kroeze, M. J. Meeuwisse, M. E. Oosting, B. C. M. Polvliet, M. A. Postuma, H. H. Ruibing, B. W. H. A. Sauer, H. H. Sonnenberg, H. Spaargaren, H. J. Stek en L. H. Verheyen en de heeren J. van den Berg, C. van den Bovenkamp, B. van Dam, J. Heidstra, J. F. ten Hove, A. Noomen, A. A. J. Obdeyn, H. L. Reudink en P. J. van Rooijen. Afgewezen werden 15 candidaten.

Namens de Centrale Commissie,
W. MEIJER, Secretaris.

541.127.0012
IETS OVER REACTIESNELHEDEN

door
J. J. VAN LAAR.

I. In een vroegeren jaargang van het Chemisch Weekblad las ik een beoordeeling van het bekende boek van Hinshelwood over reactiesnelheden¹⁾. De beoordeelaar roemde daarin o.a. het „vlotte” der behandelingswijze. Dat „vlotte” nu heb ik zelden vertrouwd, en toen ik het boek van Hinshelwood onlangs in handen kreeg, werd mijn wantrouwen bevestigd. Op het gebied der reactiesnelheden worden nl. reeds op de eerste bladzijden opvallende thermodynamische onjuistheden verkondigd.

Er zijn slechts weinig geleerden, die *tegelijk* exact en z.g. „vlot” kunnen zijn. H. A. Lorentz verstond die kunst in hooge mate, en ook anderen, o.a. Arthur Haas, wiens prachtig boek over „Materiewellen und Quantenmechanik” ik onlangs de eer had aan te kondigen. „Vlot” betekent bij zulke schrijvers „zeer doorzichtig” en dat is een heele mooie eigenschap in een boek. Niet ieder kan tegelijk exact en *doorzichtig* schrijven!

II. Reeds van der Waals schreef in 1895, dus bijna 35 jaar geleden, een zeer opmerkelijk artikel: *Over de kinetische beteekenis van den thermodynamischen potentiaal*²⁾, welke beschouwingen (naar aanleiding van verdampingssnelheden) men eveneens kan toepassen op de theorie der reactiesnelheden. Ik raad de lezing van dit stuk een ieder aan, die nog steeds als Hinshelwood en, anderen de fout begaan Energie met Vrije Energie (of thermodynamische potentiaal, met pv er bij) te verwarren. *Dezelfde* fout dus, die men vroeger maakte bij zoovele thermische problemen, toen men in plaats van de formules van v. 't Hoff e.a. voor de evenwichtsverschuivingen bij verandering van temperatuur en druk, het „*principe du travail maximum* (Berthelot) gebruikte.

De fout komt in wezen hierop neer, dat men de energie eenvoudig onafhankelijk van de temperatuur onderstelt, hetgeen natuurlijk in het algemeen (er komen nl. in E termen met k_1T , k_2T , enz. voor, waarin k_1 , enz. de specifieke warmten bij konstant, oneindig groot volume voorstellen), vooral bij gasvormige systemen, onjuist is.

Later werd door mij in mijne colleges aan de Universiteit van Amsterdam (\pm 1906) de meer juiste theorie der reactiesnelheden behandeld. Ik deed dat toen reeds met de invoering van een *atomair* tusschensysteem. Tegenwoordig spreekt men van het „geactiveerde” (een bijzonder soort geïoniseerd) tusschensysteem, hoewel Sanftleben³⁾ in 1925 heeft aangetoond, dat de z.g. „actieve” waterstof zuivere atomaire H is. Maar hier is zeker het laatste woord nog niet gesproken.

¹⁾ C. N. Hinshelwood, *The Kinetics of Chemical Change in Gaseous Systems*. Oxford, Clarendon Press, 1926. Duitse vertaling: *Reaktionskinetik gasförmiger Systeme*, 1928.

²⁾ Verslag Akad. Wetenschappen Amsterdam van 26 Jan. 1895. Ook geciteerd en toegepast in mijn „*Sechs Vorträge über das thermod. Potential*”, p. 20 (Vieweg 1906).

³⁾ Z. Elektrochem. 32, 596 en vooral 33, 871 (Dissociatie H₂ in kwikdamp door bestraling).

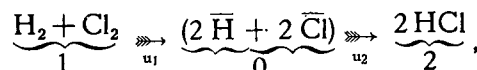
In verband met eenige vermeende moeilijkheden, die zich bij deze theorie voordoen, gaf ik later⁴⁾ (1908) een afwijkende, maar — naar ik spoedig inzag — onjuiste behandeling van het probleem, door in plaats van de reactiesnelheden evenredig te

stellen aan $e^{\frac{\mu-\mu_0}{RT}}$ (μ_0 heeft op het tusschensysteem betrekking) deze eenvoudig met $\mu-\mu_0$ zelf evenredig te stellen.

Daarna is het vooral Scheffer geweest, die in 1926 in een fraai artikel (met Brandsma)⁵⁾ het juiste woord gesproken heeft, na reeds in vroegere artikelen⁶⁾ dit onderwerp te hebben behandeld.

III. Quasi-exacte Theorie.

Heeft men nu bv.



of algemeen $A_1 \xrightarrow{u_1} \bar{A}_0 \xrightarrow{u_2} A_2$,

dan is, wanneer μ_1 de moleculaire thermodynamische potentiaal is van het eerste „systeem”, μ_0 van het „geactiveerde” (op hooger energieniveau staand) tusschensysteem, μ_2 van het tweede systeem:

$$u_1 = Ce^{\frac{\mu_1-\mu_0}{RT}}; u_2 = Ce^{\frac{\mu_2-\mu_0}{RT}}$$

waarin C een van den aggregatietoestand (gasvormig, of vloeibaar) der reagerende stoffen waarschijnlijk onafhankelijke stofconstante is. Volgens deze theorie kan dus het eerste systeem niet in het tweede overgaan zonder den ten opzichte van beide *hooger* gelegen bergpas μ_0 te zijn gepasseerd.

Wij duiden hier en in het vervolg het „geactiveerde” tusschensysteem door een streepje boven de betreffende teekens aan, bv. \bar{H} , \bar{Cl} , μ_0 , enz. Dit ter onderscheiding van de zuiver „atomaire” H, Cl, enz., die zich bv. vormt bij de dissociaties $H_2 \rightleftharpoons 2H$, $Cl_2 \rightleftharpoons 2Cl$, enz.

In verband hiermede noemde ik deze theorie „quasi”-exact, omdat daarbij over het hoofd wordt gezien, dat zich, bij $H_2 + Cl_2 \rightleftharpoons 2HCl$ bv., altijd tengevolge van gewone dissociatie (die bij lagere temperaturen uiterst gering is, maar bij hogere temperaturen betrekkelijk groot kan worden) atomaire H en Cl zullen vormen, welke door bemiddeling van „geactiveerde” bruggen enerzijds met H₂ en Cl₂, anderzijds met HCl in verbinding staan. Er moet dan tevens op de *tegenreacties* dezer atomen worden gelet, maar daarover uitvoerig in § VII.

Is nu in het bovenstaandè *bij evenwicht* $u_1 = u_2$, dan wordt behoorlijk ook $\mu_1 = \mu_2$, d. w. z. de moleculaire thermodynamische potentialen der beide systemen zijn dan aan elkaar gelijk.

⁴⁾ Chem. Weekblad 1908, No. 37 en 40.

⁵⁾ Rec. trav. chim. 45, 522—534 (1926): On reaction velocities.

⁶⁾ Verslag Akad. Wetenschappen Amsterdam 19, 878 (1911) (Kohnstamm en Scheffer); *Ibid.* 21, 1134 en 1143 (1913); *Ibid.* 25, 592 (1916). Zie ook Lacomblé, *Diss.* Leiden 1920; Brandsma, *Chem. Weekblad* 19, 318 (1922) e.a. Ook Böeseken (*Chem. Weekblad*; Maart 1928) baseert zich in zijn stuk over katalytische verschijnselen op de theorie van Scheffer.

Zet men echter $e_1 - \bar{e}_0$ en $e_2 - \bar{e}_0$ (Hinshelwood ⁷⁾ en vele anderen), dan zou bij evenwicht niet $\mu_1 = \mu_2$ worden, zooals het behoort, maar $e_1 = e_2$, *hetgeen onjuist is*. Hiermede zijn reeds alle theorieën met e alleen in plaats van $\mu = e - Ts + pv$ veroordeeld.

Hinshelwood schrijft $N'/N = e^{-\epsilon/RT}$, waarin N' volgens de verdeelingswet het aantal moleculen is op N moleculen, die een energie bezitten grooter dan ϵ . Dit moge juist zijn (ook von Kiss ⁸⁾ staat op dit standpunt) — maar daarmee is de zaak niet afgedaan. Die grootere energie alleen is niet voldoende; de botsingen moeten ook tot „activering” (geheele of gedeeltelijke dissociatie) voeren, hetgeen door het (reeds door Boltzmann en van der Waals ingevoerde) begrip „effectieve”, tot succes leidende, botsingen wordt uitgedrukt. En dan verhuist men onmiddellijk van de kinetische (onvolledige) behandeling van het probleem naar de volledige *thermodynamische* behandeling; van het „grof” kinetische, dat alleen met snelheden en energieën werkt naar het fijner „waarschijnlijkheidsmatig-ongeördend” kinetische (het kinetische aequivalent der thermodynamica), waarin de *vrije* energie (of thermodynamische potentiaal) een rol speelt. Zie hierover mijn uitvoerige verhandeling ⁹⁾ van 1915, waarin ik op dezelfde fout wees.

IV. Formules voor de afhankelijkheid van T en p.

Hoewel de volgende volkomen exacte afleiding meermalen gegeven is ¹⁰⁾, wil ik die hier nog eens herhalen; daar mij gebleken is, dat zeer velen haar niet kennen. Uit

$$Z = E + pV - TS \text{ of } ^{11)} \varphi^*) = \frac{Z}{RT} = \frac{E + pV}{RT} - \frac{S}{R}$$

volgt voor de *totale* differentiaal $d\varphi$

$$d\varphi = - \frac{E + pV}{RT^2} dT + \frac{1}{RT} (dE + p dV + V dp) - \frac{1}{R} dS + \frac{\partial \varphi}{\partial n_1} dn_1 + \frac{\partial \varphi}{\partial n_2} dn_2 + \dots$$

Maar $dE = TdS - pdV$ zijnde, wordt dit:

$$d\varphi = - \frac{E + pV}{RT^2} dT + \frac{V}{RT} dp + \frac{\partial \varphi}{\partial n_1} dn_1 + \frac{\partial \varphi}{\partial n_2} dn_2, \dots$$

derhalve $\frac{\partial \varphi}{\partial T} = - \frac{E + pV}{RT^2}$; $\frac{\partial \varphi}{\partial p} = \frac{RT}{V}$.

Voor de „moleculaire” potentialen ($\varphi_1 = \frac{\partial \varphi}{\partial n_1}$, $e_1 = \frac{\partial E}{\partial n_1}$, $v_1 = \frac{\partial V}{\partial n_1}$, etc.) volgt dan onmiddellijk, daar

⁷⁾ Zie p. 12 der duitsche vertaling en ook de belangrijke dissertatie van Posthumus: „Over explosiegebieden van gasmengsels, enz.”, Diss. Leiden 1929, p 12-13. (Hinshelwood schrijft ϵ voor $e_0 - e_1$). Het spreekt wel van zelf; dat ik bij deze besprekingen uitsluitend het *theoretisch* gedeelte op het oog heb; op de behandeling van het experimenteele gedeelte heb ik natuurlijk niets aan te merken.

⁸⁾ Chem. Weekblad van 24 Sept. 1927.

⁹⁾ Verslag Akad. Wetenschappen Amsterdam van 23 Juni 1915 (24. 142-149).

¹⁰⁾ M. Planck \pm 1893; van Laar: „Genaue Formeln etc.”, Z. physik. Chem. 15, 461-463 (1894); Ibid. „Lehrb. des math. Chemie” (1901), p 19-23; Ibid. „Sechs Vorträge” (1906), p. 74-81.

¹¹⁾ $-\varphi$ is de zg. *Planck'sche* potentiaalfunctie; zij is in vele gevallen zeer gemakkelijk in het gebruik.

^{*}) De in deze kolom voorkomende φ 's moet men zich grooter denken (grootere φ 's waren niet voorhanden). φ_1 blijft klein.

bv. $\frac{\partial}{\partial n_1} \left(\frac{\partial \varphi}{\partial T} \right) = \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial \varphi}{\partial n_1} \right)$ is, etc.:

$$\frac{\partial \varphi_1}{\partial T} = - \frac{e_1 + pv_1}{RT^2}; \quad \frac{\partial \varphi_1}{\partial p} = \frac{v_1}{RT}$$

Denken wij ons nu de een of andere, bv. gelijk-moleculaire reactie $A_1 \rightleftharpoons A_2$, waar bij evenwicht $-\mu_1 + \mu_2 = 0$ is ($\mu_1 = \frac{\partial Z}{\partial n_1}$, etc.), dus ook $-\varphi_1 + \varphi_2 = 0$, dan wordt met $\varphi_1 = \varphi_1' + \log c_1$, enz. [daar $s_1 = s_1' - R \log c_1$, is, enz.; s_1' etc. zijn dus de z.g. „concentratievrije” entropieën]:

$$-\varphi_1' + \varphi_2' = \log c_1 - \log c_2,$$

d. w. z. met $\varphi_1' - \varphi_2' = \log K$:

$$\frac{c_2}{c_1} = K.$$

Nu is $\frac{\partial \varphi_1'}{\partial T} = \frac{\partial \varphi_1}{\partial T} = - \frac{e_1 + pv_1}{RT^2}$; enz. (zie boven), derhalve geheel algemeen:

$$\frac{\partial \log K}{\partial T} = \frac{(e_2 - e_1) + p(v_2 - v_1)}{RT^2} = \frac{\Delta E + p\Delta V}{RT^2} = \frac{Q}{RT^2},$$

de bekende Planck-van 't Hoff'sche formule, waarin Q dus de *totale reactiewarmte* voorstelt. Evenzoo vinden wij $\frac{\partial \log K}{\partial p} = - \frac{\Delta V}{RT}$.

V. Toepassing op het probleem der reactiesnelheden.

Wij stelden boven (§ III) voor de beide reactiesnelheden:

$$u_1 = C e^{\frac{\mu_1 - \bar{\mu}_0}{RT}}; \quad u_2 = C e^{\frac{\mu_2 - \bar{\mu}_0}{RT}}$$

d. w. z. $u_1 = C e^{\varphi_1 - \bar{\varphi}_0}$; $u_2 = C e^{\varphi_2 - \bar{\varphi}_0}$,

waarin dus $\bar{\varphi}_0$ op het „geactiveerde” tusschensysteem betrekking heeft. Met $\varphi_1 = \varphi_1' + \log c_1$, $\varphi_2 = \varphi_2' + \log c_2$ wordt dit:

$$u_1 = C c_1 e^{\varphi_1' - \bar{\varphi}_0}; \quad u_2 = C c_2 e^{\varphi_2' - \bar{\varphi}_0},$$

zoodat met

$$\log C + (\varphi_1' - \bar{\varphi}_0) = \log K_1; \quad \log C + (\varphi_2' - \bar{\varphi}_0) = \log K_2$$

de bekende vergelijkingen

$$u_1 = c_1 K_1; \quad u_2 = c_2 K_2$$

te voorschijn komen. Wij vestigen hier de aandacht op de zeer bijzondere omstandigheid, dat men (zie ook Scheffer, l.c.) bij $\bar{\varphi}_0 = (\bar{e}_0 + p\bar{v}_0 - T\bar{s}_0) : RT$ voor s_0 *niet* schrijft $s_0' - R \log c_0$, dus ook niet $\bar{\varphi}_0 = \bar{\varphi}_0' + \log c_0$, want dan zou die c_0 zeer hinderlijk worden. Immers dan werd bv.

$$\log K_1 = \log \frac{C}{c_0} + (\varphi_1' - \bar{\varphi}_0'),$$

en zou K_1 *omgekeerd evenredig* worden met de concentratie c_0 (of met c_0^2 bij reacties als $H_2 \rightleftharpoons H + H$) van het tusschensysteem; dus bv. $K_1 = \infty$ voor $c_0 = 0$, hetgeen buitengewoon absurd is. Een plausible verklaring echter van deze *zeer vreemde* omstandigheid, dat het „geactiveerde” tusschensysteem „concentratieloos” moet worden aangenomen, heb

ik noch bij Scheffer, noch bij anderen ooit gevonden. Ook hier is dus het laatste woord nog niet gesproken.

Bij *evenwicht* is $u_1 = u_2$, derhalve $\frac{c_2}{c_1} = \frac{K_1}{K_2} = K$, waarin dus behoorlijk (zie § IV)

$$\log K = \log K_1 - \log K_2 = \varphi_1' - \varphi_2'$$

is. Blijkbaar is nu ook

$$\begin{aligned} \frac{\partial \log K_1}{\partial T} &= \frac{\partial(\varphi_1' - \bar{\varphi}_0)}{\partial T} = \frac{\partial(\varphi_1 - \bar{\varphi}_0)}{\partial T} = \\ &= -\frac{(e_1 - \bar{e}_0) + p(v_1 - \bar{v}_0)}{RT^2} = -\frac{(\bar{e}_0 - e_1) + p(\bar{v}_0 - v_1)}{RT^2} = \frac{Q_1}{RT^2}, \end{aligned}$$

waarin dus Q_1 = het totale energieverval tusschen het tusschensysteem en het eerste systeem is; de z.g. *activeeringswarmte* van het 1^e systeem derhalve.

Evenzoo is

$$\frac{\partial \log K_2}{\partial T} = \frac{Q_2}{RT^2},$$

derhalve weer

$$\begin{aligned} \frac{\partial \log K}{\partial T} &= \frac{\partial \log K_1}{\partial T} - \frac{\partial \log K_2}{\partial T} = \frac{Q_1 - Q_2}{RT^2} = \\ &= \frac{(e_2 - e_1) + p(v_2 - v_1)}{RT^2} = \frac{Q}{RT^2}. \end{aligned}$$

Alles sluit dus als een bus. Niet alzo, wanneer men met Hinshelwood e.a. $\mu_1 = e_1 - Ts_1 + pv_1$, etc. eenvoudig door e_1 , etc. vervangt. Dan zou men

bv. met $\log K_1 = \log C + \frac{e_1 - \bar{e}_0}{RT}$ verkregen hebben:

$$\frac{\partial \log K_1}{\partial T} = \frac{e_0 - e_1}{RT^2} + \frac{1}{RT} \frac{\partial(e_1 - \bar{e}_0)}{\partial T} = \frac{Q_1'}{RT^2} + \frac{1}{RT} \frac{\partial(e_1 - \bar{e}_0)}{\partial T},$$

wat alleen dan $= \frac{Q_1}{RT^2}$ is, wanneer — afgezien van

den term $p(v_1 - \bar{v}_0)$, waardoor Q_1' zich van Q_1 onderscheidt — e_1 en \bar{e}_0 onafhankelijk van T zijn, wat in het algemeen (zie § II) *niet* het geval is.¹²⁾

VI. Dwaalwegen.

a. Het behoeft geen betoog, dat de grootheden Q_1 , Q_2 en Q , als bevattende energieverval, in het algemeen nog functies van T zijn, zoodat algemeen bv.

$$\frac{\partial \log K_1}{\partial T} = \frac{Q_1}{RT^2} = \frac{(Q_1)_0 + BRT}{RT^2} = \frac{(Q_1)_0}{RT^2} + \frac{B}{T}$$

zou zijn, waarin $B = k_0 - k_1$ is (k = de specifieke warmte bij konstant, oneindig groot volume, zie § II).

Wanneer dus Hinshelwood uit $\frac{\partial \log K}{\partial T} (= \frac{Q}{RT^2}) =$

$$= \frac{\partial \log K_1}{\partial T} - \frac{\partial \log K_2}{\partial T} \text{ besluit (and „therefore” is):}$$

$$\frac{\log \partial K_1}{\partial T} = \frac{A_1}{RT^2} + C; \quad \frac{\partial \log K_2}{\partial T} = \frac{A_2}{RT^2} + C,$$

waarin A_1 , A_2 en C konstanten zijn, dan is dit blijkbaar onjuist. Er kunnen (ja, moeten) termen met $B : T$ optreden (wanneer nl. $k_0 - k_1$ en $k_0 - k_2$ niet = 0 zijn, wat bij ongelijk-moleculaire reacties als $H_2 \rightleftharpoons 2H$ zeker het geval is), maar nooit met C alleen. Want

¹²⁾ Het is ook dáárom, dat Debye zeer juist in zijn theorie der sterke electrolyten [zie ook p. 127—128 van het door mij gegeven overzicht daarvan in de Z. anorg. allgem. Chem. 139, 108—134 (1924)] na de berekening der electrostatistische energie nog de daaraan beantwoordende *entropie* berekent.

daartoe ware noodig bv. $Q_1 = (Q_1)_0 + CRT^2$, hetgeen (ten minste bij gassen) zeker niet waar is. Van daar dan ook, dat Arrhenius bijna altijd $C = 0$ vond. Het is zelfs niet eens noodig, dat bij deze wijze van redeneeren $A_1 = (Q_1)_0$, $A_2 = (Q_2)_0$ zou behoeven te wezen.

Men dient, zooals wij in § V deden, *uit te gaan* van de *thermodynamische* beteekenis der grootheden K_1 , enz. als verschil van functies φ , of μ , dan komt al het andere van zelf.

b. Ook bij vele *terugintegraties* worden voortdurend dergelijke fouten gemaakt. Ik heb reeds in het begin mijner wetenschappelijke carrière, en ook later zoo menigmaal, tegen deze methode gewaarschuwd. Men kan bv. onmogelijk uit de vergelijking $\frac{\partial \log K}{\partial T} = \frac{Q}{RT^2}$ de uitdrukking voor $\log K$,

$$nl. = \varphi_1' - \varphi_2'' = \frac{\mu_1' - \mu_2'}{RT} = \frac{(e_1 - e_2) + p(v_1 - v_2)}{RT} -$$

$\frac{s_1 - s_2}{R}$ door terugintegratie afleiden, want men

blijft dan altijd zitten met de z.g. *integratiekonstante!*

Nernst en vele anderen handelen zoo, omdat hun de thermodynamische beteekenis der gezochte grootheden ontgaat, en trachten dan door terugintegraties uit bekende differentiaalquotienten iets aangaande die grootheden zelf te weten te komen. Zoo leiden zij de formule voor de *dampspanning* af door terugintegratie van de formule van Clapeyron, waardoor natuurlijk de dampdrukconstante geheel onbepaald blijft — in plaats van de gezochte formule *direct* afleiden uit de gelijkstelling der thermodynamische potentialen, waardoor hun de waarde van die konstante vanzelf in den schoot zou vallen (benaderd = $\log a/v^2$).

Tengevolge van deze verkeerde verleggenheidsmethode van terugintegratie blijft het veld voor speculatie aangaande die mysterieuse integratiekonstante natuurlijk wijd geopend, en komt men zelfs tot „Warmtetheorema's” bij gewone en hoge temperaturen¹³⁾!

c. Na al het in § V behandelde zal men nu ook wel inzien, dat de volgende redeneeringen, voorkomend in het op Hinshelwood geïnspireerde theoretisch gedeelte van de reeds geciteerde dissertatie (zie p. 13 onderaan) onjuist zijn.

1^o. Wordt beweerd, dat de K in $\frac{\partial \log K}{\partial T} = \frac{Q}{RT^2}$ (de van 't Hoff'sche *evenwichtskonstante*, zooals er uitdrukkelijk bij vermeld wordt) $= \frac{C_0}{c_1}$ zou zijn, in plaats van $= \frac{C_2}{c_1}$, en daaruit wordt dan het volgende afgeleid.

2^o. Wordt beweerd, dat $K_1 = b \frac{C_0}{c_1}$ zou zijn; en dus, omdat $K = \frac{C_0}{c_1}$ is (zie boven), ook $K_1 = bK$. Men weet echter, dat K_1 (de *snelheidskonstante*; in de

¹³⁾ Men bepaalt dan nl., geheel foutief, de waarden van die konstanten uit formules, die alleen in de *onmiddellijke nabijheid* van het absolute nulpunt geldig zijn — en dan alleen nog maar voor den *vasten* toestand! — maar die bij alle andere temperaturen volstrekt ongeldig zijn. Zie hierover uitvoerig mijn opstellen in het Chem. Weekblad van 1927 (24, 150—158, 302—311, speciaal p. 302—305. („De Dwaalwegen der Wetenschap”).

dissertatie wordt daarvoor k geschreven) geen concentraties meer bevat; en ook dat het resultaat $K_1 = bK$, waarin $b = \text{konst. t.o.v. } T$, onmogelijk juist kan zijn, want dat $K = K_1 : K_2$ is, dus $K_1 = K_2 \times K$, waarin K_2 niet konstant is t.o.v. T !

30. Wordt uit $K_1 = bK$ ten slotte afgeleid:

$$\frac{\partial \log K_1}{\partial T} = \frac{\partial \log K}{\partial T}, \text{ en dus } \frac{\partial \log K_1}{\partial T} = \frac{Q}{RT^2}.$$

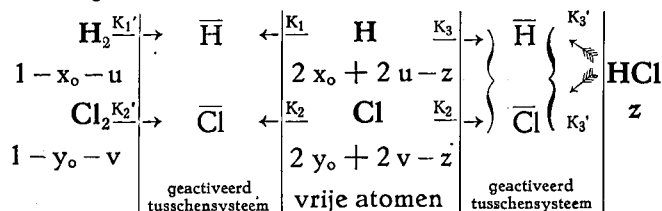
in overeenstemming met de uit de kinetische gas-theorie afgeleide vergelijking (!). Nimmer kan deze betrekking uit de kinetische gastheorie afgeleid worden; en ook weet men, dat niet $\frac{\partial \log K_1}{\partial T}$, maar

$$\frac{\partial \log K_1}{\partial T} - \frac{\log K_2}{\partial T} = \frac{\partial \log K}{\partial T} \text{ is. De grootheid } \frac{\partial \log K_1}{\partial T}$$

is $= \frac{Q_1}{RT^2}$, waarin $Q_1 = e_0 - e_1 + p(\bar{v}_0 - \bar{v}_1)$, terwijl $Q = (e_2 - e_1) + p(\bar{v}_2 - \bar{v}_1)$ is.

VII. Meer exacte theorie der reactiesnelheden met inachtneming der vrije atomen.

Denken wij ons weder de reactie $H_2 + Cl_2 \rightleftharpoons 2 HCl$, maar nu met inachtneming van het aanwezig zijn van vrije atomen H en Cl. Wij hebben dan het volgende:



Hierbij is K de snelheidskonstante $2 H \rightleftharpoons H_2$ (over de brug $2 \bar{H}$), K_1' id. $H_2 \rightleftharpoons 2 H$ (zelfde brug), K_2 id. $2 Cl \rightleftharpoons Cl_2$ (brug $2 \bar{Cl}$), K_2' id. $Cl_2 \rightleftharpoons 2 Cl$ (zelfde brug), K_3 id. $H + Cl \rightleftharpoons HCl$ (brug \bar{H} en \bar{Cl}), K_3' id. $HCl \rightleftharpoons H + Cl$ (zelfde brug). Wij hebben derhalve, het atomaire systeem H en Cl door $(\varphi_1)_0$, en $(\varphi_2)_0$ aanduidend, het „geactiveerde” concentratie-looze (zie § V) brugsysteem \bar{H} en \bar{Cl} door $(\varphi_1)_0$ en $(\varphi_2)_0$, terwijl H_2 , Cl_2 en HCl door φ_1' , φ_2' en φ_3' worden aangeduid:

$$\begin{aligned} \log K_1 &= \log C + 2(\varphi_1)_0 - 2(\bar{\varphi}_1)_0; & \log K_1' &= \log C + \varphi_1' - 2(\bar{\varphi}_1)_0 \\ \log K_2 &= \log C + 2(\varphi_2)_0 - 2(\bar{\varphi}_2)_0; & \log K_2' &= \log C + \varphi_2' - 2(\bar{\varphi}_2)_0 \\ \log K_3 &= \log C + [(\varphi_1)_0 + \varphi_2)_0] - [(\bar{\varphi}_1)_0 + (\bar{\varphi}_2)_0]; & \log K_3' &= \log C + \varphi_3' - [(\bar{\varphi}_1)_0 + (\bar{\varphi}_2)_0]. \end{aligned}$$

Wij moeten ons nu het verloop der reactie als volgt voorstellen. In den beginne zij aanwezig 1 Gr.mol. H_2 , gedissocieerd in $H + H$ tot een evenwichtsbedrag x'_0 , zoodat er $1 - x'_0 H_2$ en $2x'_0 H$ is. Daarnaast (in een ander vat b.v.) zij aanwezig de aequivalente hoeveelheid 1 Gr.mol. Cl_2 , gedissocieerd in $Cl + Cl$ tot een evenwichtsbedrag y'_0 ; geeft $1 - y'_0 Cl_2$ en $2y'_0 Cl$. Hierbij zullen bij gewone temperaturen x'_0 en y'_0 altijd uiterst gering zijn t.o.v. 1. Nu worden de beide gassen plotseling met elkaar in aanraking gebracht, waarbij ondersteld wordt, dat het diffusieproces eveneens plotseling verloopt, waarbij ook de oorspronkelijke dissociatiegraden

y'_0 en x'_0 onmiddellijk in x_0 en y_0 (tengevolge van het vermeerderd aantal moleculen) zullen overgaan. Van nu af aan zullen de naast elkaar aanwezige H en Cl HCl beginnen te vormen, waardoor de evenwichten $H_2 \rightleftharpoons 2 H$ en $Cl_2 \rightleftharpoons 2 Cl$ verstoord worden. Om deze te herstellen, zullen zich weer eenige moleculen H_2 en Cl_2 moeten dissocieeren, teneinde nieuwe H- en Cl-atomen te leveren. Onderstellen we nu, dat zich na eenigen tijd op deze wijze u H_2 en v Cl_2 hebben ontleed, en dat z HCl is gevormd, dan heeft men blijkbaar de in bovenstaand schema neergeschreven hoeveelheden H_2 , Cl_2 , H, Cl en HCl .

Wij merken nog op dat K_1' , K_2' en K_3' bij gewone temperaturen altijd zeer klein zijn t.o.v. K_1 , K_2 en K_3 , omdat de evenwichts-dissociatiegraden x_0 , y_0 en α_0 van H_2 , Cl_2 en HCl uiterst gering zijn.

Immers men heeft dan b.v. voor $H_2 \xrightleftharpoons{K_1'} 2 H$:

$$\left(\frac{2x_0}{N}\right)^2 K_1 = \left(\frac{1-x_0}{N}\right) K_1' \quad (N = 2 + x_0 + y_0),$$

derhalve benaderd $x_0^2 K_1 = \frac{1}{2} K_1'$; of $x_0^2 = K_1' : 2K_1$, waaruit de kleinheid van K_1' t.o.v. K_1 onmiddellijk volgt. Maar men lette er op dat $x_0^2 K_1$ en K_1' (en evenzoo $y_0^2 K_2$ en K_2' , $\alpha_0^2 K_3$ en K_3') van dezelfde grootte-orde zijn.

Aan het eind der reactie is er weer volkomen evenwicht en zullen alle verdere veranderingen van u en z gelijk 0 zijn; de dissociatiegraden x_0 en y_0 hebben dan ook gewijzigde waarden verkregen, tengevolge van de omstandigheid dat de eindconcentraties van H_2 en Cl_2 geheel andere (zeer geringe) waarden hebben gekregen.

VIII. Opstelling der vergelijkingen voor

$$\frac{du}{dt}, \frac{dv}{dt} \text{ en } \frac{dz}{dt}.$$

De volgende vergelijkingen zullen nu wel geen verdere toelichting behoeven.

$$\left. \begin{aligned} \frac{du}{dt} &= \frac{1-x_0-u}{N} K_1' - \left(\frac{2x_0+2u-z}{N}\right)^2 K_1 \\ \frac{dv}{dt} &= \frac{1-y_0-v}{N} K_2' - \left(\frac{2y_0+2v-z}{N}\right)^2 K_2 \end{aligned} \right\} \\ (N = 2 + (x_0 + y_0) + (u + v) - z)$$

In den aanvang der reactie ($u = v = z = 0$) zijn $\frac{du}{dt}$ en $\frac{dv}{dt}$ beide = 0 (dissociatie-evenwicht, zie § VII), maar spoedig zullen zij eindige waarden verkrijgen. In elk geval zijn dan de tegenreacties $2 H \rightleftharpoons H_2$, $2 Cl \rightleftharpoons Cl_2$ (met K_1 en K_2) toch niet verwaarloosbaar, maar gelijkwaardig met die met K_1' en K_2' ($H_2 \rightleftharpoons 2 H$, $Cl_2 \rightleftharpoons 2 Cl$). Immers in den aanvang zijn beide termen der tweede leden aan elkaar gelijk.

Stellen wij nu ter vereenvoudiging van het probleem $y_0 = x_0$, waardoor niets van zijn aard verloren gaat; dat wil dus zeggen de oorspronkelijke dissociatiegraden van H_2 en Cl_2 aan elkaar gelijk, zoodat ook $K_1 : K_1' = K_2 : K_2'$ is. Is dan tevens $K_1' = K_2'$, dan wordt ook $u = v$. Wij hebben dan slechts ééne vergelijking, n.l.

$$\frac{du}{dt} = \frac{1-x_0-u}{N} K_1' - \left(\frac{2x_0+2u-z}{N}\right)^2 K_1. \quad (a) \\ (N = 2 + 2x_0 + 2u - z).$$

De grootheid z zal altijd iets van $u + v$ of $2u$ verschillen, daar er altijd wat meer HCl uit de aanwezige H- en Cl- atomen zal worden gevormd dan er oogenblikkelijk uit H_2 en Cl_2 wordt nageleverd. Voor $\frac{dz}{dt}$ hebben wij dan ook een afzonderlijke differentiaalvergelijking, nl.

$$\frac{dz}{dt} = \frac{(2x_0 + 2u - z)(2y_0 + 2v - z)}{N^2} K_3 - \frac{z}{N} K_3'$$

d.w.z. met $x_0 = y_0$, $u = v$:

$$\frac{dz}{dt} = \left(\frac{2x_0 + 2u - z}{N} \right)^2 K_3 - \frac{z}{N} K_3' \quad (b)$$

Zetten wij nu $z - 2u = 2p$, dan gaan met $N = 2 + 2x_0 - 2p = 2(1 + x_0 - p)$ de vergelijkingen (a) en (b) over in

$$\left. \begin{aligned} \frac{du}{dt} &= \frac{1 - x_0 - u}{2(1 + x_0 - p)} K_1' - \left(\frac{x_0 - p}{1 + x_0 - p} \right)^2 K_1 \\ \frac{dz}{dt} &= \left(\frac{x_0 - p}{1 + x_0 - p} \right)^2 K_3 - \frac{z}{2(1 + x_0 - p)} K_3' \end{aligned} \right\}$$

twee *simultane* differentiaalvergelijkingen, waaruit u en p kunnen worden gevonden, daar blijkbaar

$$\frac{dz}{dt} = 2 \left(\frac{du}{dt} + \frac{dp}{dt} \right)$$

Letten wij er op, dat bij de oorspronkelijke evenwichten $H_2 \rightleftharpoons 2H$, $Cl_2 \rightleftharpoons 2Cl$ (zie ook § VII)

$$\frac{1 - x_0}{2(1 + x_0)} K_1' = \left(\frac{x_0}{1 + x_0} \right)^2 K_1$$

is, dan kunnen wij $K_1 = K_1' \frac{1 - x_0^2}{2x_0^2}$ in de vergelijking voor $\frac{du}{dt}$ substitueeren, en vinden dan:

$$\frac{du}{dt} = K_1' \left[\frac{1 - x_0 - u}{2(1 + x_0 - p)} - \frac{(x_0 - p)^2}{(1 + x_0 - p)^2} \frac{1 - x_0^2}{2x_0^2} \right]$$

of met verwaarloozing van x_0 en p t. o. v. 1, hetwelk bij gewone temperaturen altijd geoorloofd is (p loopt van 0 tot een grootheid $\langle x_0$, en x_0 is zeer klein t. o. v. 1):

$$\frac{du}{dt} = K_1' \left[\frac{1 - u}{2} - \frac{(x_0 - p)^2}{2x_0^2} \right] = \frac{K_1'}{2} \left((1 - u) - (1 - q)^2 \right) \quad (1)$$

wanneer $p = qx_0$ wordt gezet. (q loopt dus van 0 tot een grootheid $\langle 1$). Dat $p \langle x_0$ ($q \langle 1$) zal blijven, komt daardoor dat het aantal aanwezige H- en Cl-atomen (gegeven door $2(x_0 - p)$) altijd $\rangle 0$ zal zijn. In het algemeen zal dus $(1 - q)^2$ niet t. o. v. $1 - u$ te verwaarloozen zijn.

De vergelijking voor $\frac{dz}{dt}$ wordt nu met dezelfde vereenvoudigingen:

$$\frac{dz}{dt} = x_0^2 (1 - q)^2 K_3 - \frac{z}{2} K_3' \quad (2)$$

waarin $\frac{dz}{dt} = 2 \left(\frac{du}{dt} + \frac{dp}{dt} \right) = 2 \left(\frac{du}{dt} + x_0 \frac{dq}{dt} \right)$ is.

Daar bij aanwezigheid van HCl alleen, zonder H_2 en Cl_2 , blijkbaar $\left(\frac{\alpha_0}{1 + \alpha_0} \right)^2 K_3 = \frac{1 - \alpha_0}{1 + \alpha_0} K_3'$ is, zoo is $\frac{K_3'}{K_3} = \frac{\alpha_0^2}{1 - \alpha_0^2} \sim \alpha_0^2$. De laatste vergelijking voor $\frac{dz}{dt}$ zal dus geschreven kunnen worden:

$$\frac{dz}{dt} = x_0^2 (1 - q)^2 \frac{K_3'}{\alpha_0^2} - \frac{z}{2} K_3' = K_3' \left(\frac{x_0^2}{\alpha_0^2} (1 - q)^2 - \frac{z}{2} \right)$$

Daar nu x_0^2 en α_0^2 in elk geval van de zelfde grootte-orde zijn, en q in den *aanvang* der reactie ~ 0 is, zoo zal alsdan — daar z dan eveneens nog uiterst gering zal zijn — de op de tegenreactie betrekking hebbende term $z/2$ verwaarloosd kunnen worden t. o. v. den eersten term, zoodat

$$\frac{dz}{dt} = K_3' \frac{x_0^2}{\alpha_0^2} (1 - q)^2 \sim K_1' (1 - q)^2$$

kan worden gesteld, wanneer men ter vereenvoudiging der berekeningen $\alpha_0 = x_0$, $K_3' = K_1'$ stelt. Men heeft dus ten slotte aanvankelijk:

$$\left. \begin{aligned} \frac{du}{dt} &= \frac{K_1'}{2} \left((1 - u) - (1 - q)^2 \right) \\ \frac{du}{dt} + x_0 \frac{dq}{dt} &\sim \frac{K_1'}{2} (1 - q)^2 \end{aligned} \right\}$$

waaruit u en q kunnen worden opgelost. Wij zullen hierop echter niet verder ingaan, daar dit een vrij ingewikkeld mathematisch vraagstuk wordt, en volstaan met de opmerking, dat de per seconde in den

aanvang gevormde hoeveelheid HCl $\frac{dz}{dt}$ volgens

de tweede der oorspronkelijke vergelijkingen voor $\frac{du}{dt}$ en $\frac{dz}{dt}$ evenredig is met $(x_0 - p)^2$ (of $(1 - q)^2$), d.w.z.

met het product van de hoeveelheden aanwezige H- en Cl-atomen.

Wordt derhalve dit aantal op de een of andere wijze vermeerderd, of door temperatuurverhooging (waardoor tevens K_3' wordt verhoogd), of door stoffen (platinaspons e. d.), die b.v. een groote hoeveelheid H-atomen in het gasmengsel doen ontstaan, tengevolge van absorptie van H_2 , dat dan dadelijk in vrije atomen wordt gedissocieerd — dan zal ook de reactiesnelheid aanzienlijk worden verhoogd, welke verhooging zelfs tot explosie zal kunnen leiden. Ook licht en electriciteit kunnen de hoeveelheid vrije atomen in hooge mate doen vermeerderen. Op deze eenvoudige wijze — vermeerdering van het aantal aanwezige vrije atomen — kunnen vele z.g. *katalytische* werkingen worden verklaard. De reactiesnelheid is in den aanvang dikwijls zeer gering, wijl er betrekkelijk uiterst weinig vrije atomen aanwezig zijn; dit aantal wordt nu van buitenaf plotseling verhoogd, waardoor ook de snelheid aanzienlijk verhoogd wordt. Eerst gebeurde er praktisch niets (bij $2H_2 + O_2 \rightleftharpoons 2H_2O$ bv.) en dan ineens, nadat er een voldoende aantal H-atomen b.v. in het mengsel worden geworpen, zet de reactie plotseling met meer of mindere snelheid in.

Wij zullen het hierbij laten, hoewel er nog enkele vragen onbeantwoord gebleven zijn. Maar deze staan gedeeltelijk buiten de boven behandelde theorie. Deze zou ook met succes op het vraagstuk der verzeeping van esters kunnen worden toegepast. Ik heb dit trouwens reeds in 1894 gedaan in mijn stuk over de verzeepingsnelheid van methylacetaat door water¹⁴⁾, maar zooals zoo vele stukken uit dien oertijd (35 jaar geleden!) was ook dit tot volkomen onvruchtbaarheid gedoemd.

Tavel sur Clarens, Aug.—Sept. 1929.

¹⁴⁾ Z. physik. Chem. 13, 736—756 (1894).

666.915 : 543.7

**BEPALING VAN HET CALCIUM-OXYDE-
GEHALTE IN ONGEBLUSCHTE KALK**

door

H. A. J. PIETERS en J. H. VAN DER HEIJDEN.

Inleiding. A. De meest voor de hand liggende methode is de directe titratie, zooals deze ook gebruikt wordt bij mengsels van natriumhydroxyde en -carbonaat volgens Warder. Een groot bezwaar is echter de geringe oplosbaarheid van calciumhydroxyde in water, waardoor de analyse zeer wordt bemoeilijkt.

Afdoende is dan ook alleen het maken van een volledige analyse van de kalk, zooals deze o.m. beschreven is bij Hillebrand¹⁾. Wanneer het echter slechts de bedoeling is, snel een cijfer voor het CaO-gehalte te vinden, dat voor technische doeleinden voldoende nauwkeurig is, is de volledige analyse te omslachtig.

Men heeft dan ook getracht het bezwaar der geringe oplosbaarheid te verhelpen. Dit gaat het beste door de (gebluschte) kalk te behandelen met een phenoloplossing. Er ontstaat dan een oplosbaar Ca-phenolaat, dat met een gesteld zuur getitreerd kan worden.

Een geheel anderen weg vindt men ingeslagen o.a. bij Waterman²⁾, die een afgewogen hoeveelheid kalk laat inwerken op een ammoniumchloride-oplossing. De ontstane ammoniak wordt in het filtraat door titratie bepaald.

Volledige analyse. CaO: 0.5 gram van het monster worden gedurende 15 minuten gegloeid in een platina kroes. Deze wordt afgekoeld en de inhoud overgebracht in een porceleinen schaal. Nadat er met gedestilleerd water een brij van gemaakt is, voegt men 5 à 10 cm³ geconcentreerd zoutzuur toe. Nu wordt verhit tot alles is opgelost en daarna drooggedampt op het waterbad. Dan worden 5 à 10 cm³ sterk zoutzuur en evenveel gedistilleerd water toegevoegd en wordt gedurende 10 minuten verwarmd, weer drooggedampt, opgenomen in zoutzuur en water als voren; dan volgen affiltreren en uitwasschen. Het residu wordt gegloeid en gewogen als kiezelzuur en onoplosbare stof. Het filtraat wordt verdund tot 250 cm³. Zoo noodig wordt zoutzuur toegevoegd. De vloeistof wordt met ammonia alcalisch gemaakt en gekookt, tot men de NH₃ bijna niet meer ruikt. Filtreer en wasch uit met kokend water. Het residu wordt gegloeid en gewogen als oxyde van ijzer en aluminium en fosfaat.

Aan het filtraat worden eenige druppels ammonia toegevoegd. Aan de kokende oplossing voegt men 25 cm³ verzadigde oplossing van ammonoxalaat toe. Men kookt tot het neerslag grof wordt en laat staan tot het goed bezonken is. Affiltreren en uitwasschen met kokend oxalaat-houdend water volgt. Het neerslag wordt gegloeid tot constant gewicht en gewogen als CaO.

Het filtraat wordt aangezuurd met zoutzuur en verdund tot 150 cm³.

Voeg 10 cm³ verzadigde NaNH₄HPO₄-oplossing toe. Aan de kokende oplossing wordt onder voortdurend roeren druppelsgewijs NH₄OH toegevoegd, tot even neerslag komt. Een weinig overmaat toevoegen, 30 minuten roeren en 1 nacht laten staan. Affiltreren en uitwasschen met een 2.5%-ige NH₃-oplossing. Aan het neerslag voegt men een weinig NH₄NO₃ toe, gloeit en weegt als Mg₃P₂O₇. Men vermenigvuldigt het gewicht met 0.3621 om het gewicht van het MgO te vinden.

CO₂. 5 gram ongebluschte kalk worden in een erlenmeyer gedaan en bedekt met kokend water. De erlenmeyer bevat een invoerbuis, welke tot in de vloeistof reikt, een druppeltrechter en een terugvloeikoeler. Deze laatste is bevestigd aan een U-buis met CaCl₂. Deze wordt gevolgd door een U-buis met anhydrisch CuSO₄, een CaCl₂-buis, 2 buisjes met natronkalk en tot slot 1 U-buis met CaCl₂.

Het toestel is zoo ingericht, dat koolzuurvrije lucht doorgeleid kan worden. Laat de luchtstroom eenigen tijd doorgaan. Weeg de U-buisjes met natronkalk en hang ze weer op hun plaats.

Voeg uit den druppeltrechter ± 25 cm³ HCl (1 : 1) toe zoodanig, dat geen gas verloren gaat en de reactie niet te hevig verloopt. Tegen 't einde wordt de kolf verhit, 10 minuten gekookt en 15 minuten afgekoeld in een luchtstroom. Door wegen der U-buisjes met natronkalk vindt men het CO₂-gehalte.

Fe₂O₃. Los 5 gram stof op in HCl in damp droog. Los weer op in verdund HCl, filtreer af en wasch uit met kokend water. Het residu wordt gesmolten met Na₂CO₃. Het filtraat wordt met kokend NaOH behandeld, gefiltreerd en met kokend water uitgewasschen. Los het precipitaat en het gesmolten residu op in verdund H₂SO₄, reduceer met Zn en titreer met 0.05 n KMnO₄. Berekenen als Fe₂O₃.

SO₃. Los 3 gram op in 10 cm³ H₂O en 15 cm³ HCl (1 : 1). Filtreer de onoplosbare stof af. Verdun het filtraat tot 500 cm³. Aan de kokende oplossing wordt druppelsgewijs bariumchloride-oplossing toegevoegd. Na 1 nacht staan affiltreren, uitwasschen met kokend H₂O, gloeien en wegen als BaSO₄ en berekenen als SO₃.

P₂O₅. Los 10 gram stof op in 80 cm³ HNO₃ (1 : 1), filtreer en wasch uit. Smelt het residu met Na₂CO₃, los de smelt op in HNO₃ en voeg deze oplossing bij het filtraat. De oplossing wordt gekookt met 10 cm³ 1.5% KMnO₄-oplossing tot MnO₂ neerslaat. Voeg voldoende H₂SO₃ toe om het MnO₂ op te lossen. Neutraliseer met NH₄OH. Voeg nu toe 1 cm³ sterk HNO₃ voor elke 100 cm³ oplossing. Breng op 40° en sla neer met ammoniummolybdaat.

Schud 10 minuten en laat bij 40° gedurende 12 uur staan.

Affiltreren en uitwasschen met 1% KNO₃. Los het neerslag op in bepaald volume 0.1 n NaOH en koolzuurvrij water. Titreer de overmaat NaOH terug met phenolphthaleïne als indicator. Bereken het percentage P₂O₅ gebruik makend van de verhouding P : NaOH = 1 : 23.

¹⁾ The Analysis of Silicate and Carbonate Rocks.

²⁾ Waterman en Perquin, Analyses Gasbedrijf, Dordrecht 1926.

Resultaten :

N.B. De kalk wordt vooraf steeds zoo fijn mogelijk gepoederd.

	0.54 %	0.50 %	0.51 %
SiO ₂ etc.	0.54 %	0.50 %	0.51 %
FeAlO ₃	0.74 ..	0.78 ..	0.75 ..
Totaal CaO	95.6 ..	95.4 ..	95.8 ..
MgO	—	—	—
SO ₃	0.24 ..	0.24 ..	0.21 ..
CO ₂	0.38 ..	0.35 ..	0.32 ..
PO ₅	—	—	—
Gloeiverlies	3.5 ..	3.4 ..	3.5 ..

Dus: Vrij CaO = gemiddeld 95.6 % - 0.35 % = 95.25 %.

I. Directe titratie.

Bij deze methode werd 50-75 mg der te onderzoeken kalk behandeld met ongeveer 200 cm³ kokend water, afgekoeld en getitreerd met 0.1n HCl. Na 1 uur staan wordt nog bijgetitreerd. Indicator is phenolphtaleine.

Resultaat.

Afgewogen mg kalk:	Verbruikt cm ³ 0.1 n zuur	mg CaO na 1 uur gevonden	% CaO	Direkt CaO gevonden
63.2	20.24	56.8	89.9	88.4
69.4	22.25	62.4	89.9	
86.7	27.81	78.0	90.0	

II. Phenolmethode :

Hierbij wordt 2.5-3 gram kalk afgewogen, in een maatkolf van 250 cm³ met 25 cm³ kokend water overgoten, gedurende 5 minuten gekookt en snel afgekoeld.

De maatkolf wordt aangevuld met een 5 %-ige phenoloplossing en flink geschud. Na 1/2 uur staan wordt de vloeistof door een droog filter gegoten.

Van het filtraat worden 100 cm³ afgepipeteerd en met 1n H₂SO₄ na toevoeging van methyl-oranje getitreerd.

Afgewogen g kalk	Verbruikt cm ³ 1n zuur	Gevonden g CaO	% CaO
2.60	34.04	2.387	91.8
	34.09	2.390	92.0
2.80	36.70	2.574	92.3
	36.75	2.577	92.4
2.61	34.35	2.409	92.4
	34.36	2.410	92.4
2.90	38.10	2.662	92.0
	38.10	2.662	92.0

III. Ammoniakmethode :

Ongeveer 1 gram kalk werd behandeld met 25 cm³ kokend water, even gekookt en na afkoeling verdund tot ongeveer 200 cm³ in een maatkolf van 250 cm³. Nu werd 20 cm³ NH₄Cl (1:3) toegevoegd, snel aangevuld tot de streep, afgesloten en flink geschud.

Na eenige uren wordt de vloeistof door een droog filter gegoten en van het filtraat wordt 25 cm³ met 0.1 n HCl getitreerd met methyloranje als indicator.

Resultaat :

Afgewogen g kalk	Verbruikt cm ³ 0.1 n zuur	Gevonden	
		mg CaO	% CaO
1.192	39.16	110	92.1
	39.21	110	92.3
	39.19	110	92.2
1.170	38.37	108	92.0
	38.47	108	92.2
	38.38	108	92.2
1.242	40.75	114	92.0
	40.80	114	92.1
	40.73	114	92.0

IV. Destillatiemethode :

In een erlenmeyer wordt ongeveer 1 gram kalk behandeld met warm water; na afkoeling wordt hieraan snel 20 cm³ NH₄Cl (1:3) toegevoegd en het NH₃ afgedestilleerd en in overmaat normaal H₂SO₄ opgevangen. Na terugtitreren wordt uit de verbruikte hoeveelheid zuur het CaO-gehalte berekend.

Resultaat :

Afgewogen g kalk	Verbruikt cm ³ 1 n zuur	Gevonden	
		g CaO	% CaO
1.057	35.65	1.000	94.6
1.011	34.05	0.955	94.4
1.112	37.38	1.049	94.3
1.026	34.50	0.968	94.4

V. Ook werd nog bepaald het totaal CaO-gehalte door koken met zuur en terugtitreren van de overmaat.

Ongeveer 100 mg kalk worden afgewogen en in een bekersglas met 50 cm³ 0.1 n zuur gekookt. Na afkoelen wordt de overmaat zuur getitreerd met 0.1 n KOH en methyloranje als indicator.

Resultaten :

Afgewogen mg kalk	Verbruikt cm ³ 0.1 zuur	Gevonden	
		mg CaO	% CaO
109.0	36.98	103.6	95.0
90.1	30.63	85.8	95.4
105.9	35.88	100.7	95.2
		Gemiddeld	95.2

Conclusie :

1°. De directe titratie levert te lage resultaten, wegens het moeilijk in oplossing gaan van de kalk. Het blijkt ook, dat na het titreren de vloeistof op den duur weer alkalisch wordt.

2°. De phenolmethode geeft evenals de ammoniakmethode betere, doch nog te lage, cijfers.

3°. De destillatie met ammoniumchloride en opvangen van het ontwijkende ammoniak, geeft voor het totaal CaO-gehalte te lage cijfers.

4°. De eenig juiste methode is (behalve de volledige analyse) de acidimetrische bepaling van het totaal CaO-gehalte gecombineerd met een koolzuurbepaling.

Heerlen, Centraal Laboratorium der Staatsmijnen.

BOEKAANKONDIGINGEN.

678(07)

Laboratoriumsbuch für die Kautschuk- u. Kabelindustrie von Dr. phil. Stefan Reiner. Band 27 der Laboratoriumsbücher für die chemische und verwandte Industrien. Verlag von Wilhelm Knapp, Halle (Saale), 1928, 70 blz., f 3.60.

Dit boekje tracht in een inderdaad aanwezige behoefte te voorzien, doch is daarin niet volkomen geslaagd. Naast waardevolle gegevens merkt de insider vele lacunes op, die slechts ten deele verklaard worden door het feit, dat de literatuur tot September 1927 is bijgewerkt.

P. Dekker.

* * *

54(076)

Smith—Haber, Praktische Uebungen zur Einführung in die Chemie von V. Kohlschütter, 1928, Verlag G. Braun, Karlsruhe, 132 blz., R.M. 5.

Dit werkje is een handleiding bij het praktikum, dat Kohlschütter laat vooraf gaan aan de kwalitatieve analyse. Het geeft een reeks van proeven, die betrekking hebben op de algemeene scheikundige wetten, de elementen en de scheikundige verbindingen. Dit heeft tot voordeel, dat de praktikant vóór het analytische werk eenige vaardigheid krijgt, alsook de noodige kennis en inzicht opdoet.

Aan het gestelde doel beantwoordt het boekje dan ook ten volle.

G. Verberg.

* * *

338 : 66(022)

Paul de Rousiers, Les grandes industries modernes. Tome V. Les industries chimiques. Le Régime légal des Ententes. Armand Colin, Paris, 1928, 250 blz., frs. 12.—.

Het eerste gedeelte geeft een overzicht van de belangrijkste chemische industrieën, haar wetenschappelijke bases en haar belangen voor de moderne productie in het algemeen.

Het tweede deel behandelt de diverse wereldconcerns, hun geschiedenis en stijgende belangrijkheid.

W. C. de Liefde.

* * *

552.57 : 662.6(023)

Die Kohle und ihre Wandlungen, von Dr. Max Naphtali. Verlag Ullstein, Berlin, z. j., 137 blz.

Dit werkje uit de serie „Wege zum Wissen“ behandelt zeer populair het ontstaan van steenkool, bruinkool en turf, en de industrieën, die zich met de verwerking daarvan bezig houden, waarbij de allernieuwste toepassingen niet zijn vergeten.

De opzet laat niet toe kritiek te oefenen op de beweringen van den schrijver, die alle vraagstukken wel wat door een Duitschen bril ziet en b.v. zich voorloopig nog niet ernstig ongerust behoeft te maken over de vermeende acute uitputting van de natuurlijke petroleumreserves.

Het werkje is prettig leesbaar en zal ook den chemicus hier en daar wel iets wetenswaardigs geven.

E. J. van der Kam.

* * *

534.01 : 530145

A. Haas, Wave Mechanics and the New Quantum Theory. London, Constable & Cy Ltd., 1928, 124 blz., 7/6.

Het aantal werken en werkjes, dat ons wil inlichten in de nieuwe golfmechanica, neemt steeds toe. En als de schrijver zoo uitstekend voor zijn taak berekend is als Prof. A. Haas, kan ons de verschijning van een nieuw boek op dit gebied slechts verheugen. Voor de lezers van het Chem. Weekblad komt het er echter meer op aan te weten, of de lezing ook voor chemici is aan te

bevelen. En dan zou ik dezen raad willen geven: Leest eerst het voor eenige weken in dit Weekblad aangekondigde werkje van K. K. Darrow en daarna pas het hier aangekondigde boek. Ook al zou dan hier of daar een moeilijkheid onopgelost blijven, dan zal men toch een kijk gekregen hebben op de groote mogelijkheden, die de nieuwe mechanica biedt; en dat niet het minst op chemisch gebied (homopolaire binding). Wel eigenaardig is, dat het genoemde werkje van den Engelschman Darrow in het Duitsch werd vertaald, het boekje van den Oostenrijker Haas in het Engelsch. De vertaling van L. W. Codd lijkt wel zeer goed. Ook de typografische uitvoering is best. Het boekje moet ten zeerste aanbevolen worden.

N. H. Kolkmeijer.

* * *

53(0712)

Introduction to College Physics by C. M. Kilby, Ph.D.; New-York, D. van Nostrand Company, Inc. 1929, VII + 349 blz.; 358 fig. + 1 spectr. plaat, geb. \$ 3.—.

Bij de beoordeeling van dit boek moet men er rekening mee houden, dat de indeeling van het onderwijs in Amerika anders is dan bij ons te lande; men vatte den titel van het boek dus niet verkeerd op. Het geeft de leerstof van ons gymnasium of H.B.S. 5 j. c.; wellicht nog iets beknopter. De behandeling is zakelijk en duidelijk. Een zeer groot aantal, meest schematische, figuren verduidelijken den tekst, terwijl achter vele hoofdstukken vraagstukken ter oplossing worden gegeven. Kortom, eene goede, zij het dan beknopte inleiding in de physica. Het boek is en uiterlijk en typografisch keurig verzorgd.

V. S. F. Berckmans.

* * *

544(022)

Elements of Qualitative Chemical Analysis. A Laboratory Guide by Wilfred Scott, Professor of Chemistry, University of Southern California. New-York, D. van Nostrand, Eight Warren Street, 1928, 160 blz., \$ 1.60.

Zoals de titel zegt: een laboratoriumgids. De theorie wordt wel telkens gereleveerd, maar er wordt verondersteld, dat de praktikant van de grondslagen van de kwalitatieve analyse op de hoogte is.

De inleiding bevat zeer behartenswaardige aanwijzingen over filtreren, uitwasschen en dergelijke. Daarna volgt de analyse van kationen en anionen en na elk hoofdstuk een aantal vragen en reactievergelijkingen.

G. Verberg.

* * *

632.8 : 631.81(022)

Inorganic Plant Poisons and Stimulants by W. E. Brenchley, 2nd edition. Cambridge, University Press, 1927, 134 blz., 10/6 net.

Deze monografie verscheen als de derde uitgave in de serie der „Cambridge agricultural monographs“. Zij is voornamelijk bedoeld als literatuurstudie en geeft op zeer overzichtelijke wijze de voornaamste onderzoekingen op dit terrein. De omvang van het boekje is weinig grooter geworden dan die der eerste editie (1914), daar het aantal onderwerpen niet is uitgebreid en dus beperkt blijft tot de elementen koper, zink, arsenik, boor en mangaan. De in planten meer zeldzame elementen zijn buiten beschouwing gelaten; zodoende vindt men b.v. de nu actueele kwestie van het jodium als stimulant niet besproken. De nieuwere onderzoekingen, vooral die omtrent de beteekenis van boor en mangaan voor de plant, worden alle gerefereerd.

Aan elk der bovengenoemde elementen wordt een afzonderlijk hoofdstuk gewijd; telkens worden besproken zijn toxische en zijn stimulerende invloed op den groei en de ontkieming bij hogere en lagere planten en de

mogelijke verklaring van deze werkzaamheid. Ondanks de respectabele hoeveelheid feitenmateriaal luidt het oordeel van den schrijver, dat men pas in het beginstadium van onderzoek is. Inderdaad zijn nog vele resultaten van cultuurproeven schijnbaar met elkander in strijd en de tijd voor conclusies is nog niet gekomen. De opvatting, dat elk vergif ook stimulerend kan werken, mits het slechts in voldoende kleine dosis gegeven wordt, wordt hier niet door de experimenten bevestigd. Koper, zink en arsenik vertoonen immers bij de meeste plantensoorten geen stimulerende, doch wel steeds een toxische werking. Boor en mangaan kunnen zoowel toxisch als stimulerend werken, afhankelijk van de concentratie. Quantitatief hangt deze toxische invloed sterk af van den aard van de plant; bovendien is deze bij aanwezigheid van andere toxische stoffen meestal geringer, evenzoo naast voedingszouten (masking effect). Het boor schijnt voor vele planten, o.a. voor Leguminosen, onmisbaar te zijn, echter niet voor alle.

Hier ligt nog een groot arbeidsveld open voor experimenteel werk; de schr. verwacht hiervan belangrijke resultaten en schetst een toekomstbeeld, waarin naast de nu gebruikelijke kunstmeststoffen, ook groei-stimulerende stoffen in passende hoeveelheid aan den bodem worden toegevoegd.

J. F. Reith.

* *

66.067.7 + 661.183(022)

Anorganische und organische Entfärbungsmittel von Dr. Leopold Singer, Wien. Technische Fortschrittsberichte, herausgegeben von Prof. Dr. B. Rassow, Leipzig. Band XX. Dresden—Leipzig. Theodor Steinkopff, 1929, 249 blz., geh. R.M. 20.—, geb. R.M. 21.50.

De titel van dit boek belooft meer dan er inderdaad gegeven wordt. Zooals de schrijver in de inleiding zegt, wordt in het werkje bij voorkeur over bleekarden en ontkleuringskool gesproken. De zoo belangrijk geworden groep der organische peroxyden, zooals benzoylperoxyde e.a., worden niet besproken. Ook ozon en H_2O_2 vinden geen plaats. Hetgeen behandeld wordt, wordt echter uitvoerig en goed behandeld en vooral de technicus zal zeer veel nut van het werk hebben, daar een enorm aantal octrooien en patenten zijn vermeld. Een uitvoerige literatuurverwijzing komt het werk zeer ten goede. De schrijver verdeelt het werk in een algemeen en een bijzonder gedeelte.

In het eerste worden besproken de algemeene eigenschappen en het theoretische deel (dit laatste een opsomming van literatuurverwijzing). In het tweede wordt behandeld de bereiding der bleekarden en koolsoorten, de toepassing der bleekmiddelen en het regenereren. Het eerste deel telt 60 bladzijden. Vooral waar schr. de toepassing der bleekmiddelen in de olie en vetindustrie behandelt, voelt men wel eens het gemis der behandeling van de oxydatieve methode door middel van peroxyden.

P. A. A. van der Beek.

CHEMISCHE KRINGEN.

Bossche Chemische Kring. Vrijdag 27 Sept. vergaderde genoemde kring in Hotel Lohengrin te 's Hertogenbosch. De secretaris, Dr. J. H. de Boer, sprak over: Stabiliteit van enkelvoudige en complexe verbindingen.

In de artikelenreeks van Dr. A. E. van Arkel en spreker in het Chem. Weekblad is de stabiliteit van enkelvoudige verbindingen reeds kort behandeld. Met vele voorbeelden laat zich de juistheid van de regels, welke uit de electrostatische opvatting der valentie volgen, aantonen.

Bij complexe verbindingen hebben centraalion en het niet complexe andere ion een tegengestelden invloed. Zoo is bij dipoolcomplexen de stabiliteit groter, naarmate de lading van het centraalion groter is of zijn volumen kleiner, maar eveneens des te groter, naarmate het anion groter is, of kleinere lading draagt. Bij ionencomplexen of polarisatiecomplexen met complexe

anionen treft men hetzelfde verschijnsel aan. Daar is de stabiliteit groter, wanneer het kation een kleinere lading draagt of groter is; zoo is $BaCO_3$ stabiel dan $CaCO_3$, CsJ_3 stabiel dan RbJ_3 .

Indien een metaalion van de nevenclassen van het periodiek systeem der elementen centraalion is, is de stabiliteit, dank zij de intredende polarisatie, groot. Ammoniakaten worden daarbij stabiel dan hydraten. Vormt echter een dergelijk kation een verbinding met een complex anion, dan is de stabiliteit kleiner, dan wanneer het kation een alkali- of een aardalkalion is. Zoo is $CdCO_3$ minder stabiel dan $CaCO_3$, $AgNO_3$ minder dan $NaNO_3$.

De toeneming van de bestendigheid van de edelgashydraten met stijgend volumen van het edelgas, laat zich ook door polarisatie begrijpen.

PERSONALIA, ENZ.

Prof. Dr. A. F. Holleman, die wegens het bereiken van den 70-jarigen leeftijd volgens de statuten van het fonds als lid der commissie van beheer van het Hoogwerff-fonds moest aftreden, heeft duizend gulden ter beschikking van deze commissie gesteld voor het doel, door het Hoogwerff-fonds nagestreefd.

* *

Aan de Universiteit te Groningen is geslaagd voor het candidaatsexamen wis- en natuurkunde (K) de heer J. K. de Cock.

* *

Aan de Universiteit te Leiden is bevorderd tot doctor in de wis- en natuurkunde, op proefschrift „Quantitatief onderzoek der reactie van Schotten-Baumann“, de Heer F. A. Menalda, geb. te Leeuwarden.

* *

Aan de Universiteit te Utrecht zijn geslaagd voor het doctoraal-examen wis- en natuurkunde, hoofdvak scheikunde de Heer A. G. Boer en voor het candidaatsexamen wis- en natuurkunde E de Heer H. de Bruyn.

* *

De N.V. Centrale Ammoniakfabriek te Weesp deelt ons mede, dat zij thans ook „Droog ijs“ maakt volgens het Zwitsersche patent.

* *

Voor de Natuur-Phil. Faculteit der Amsterdamsche studenten en den Amsterd. Chemischen Kring heeft Prof. Dr. K. Fajans (München) op 7 October gesproken over „Experimentelle Arbeiten zur Theorie der Ionendeformation“.

* *

De Heer M. Wagenaar, scheikundige-bacterioloog van den Keuringsdienst van Waren te Rotterdam, zal 19 November in het Rijksmuseum van Oudheden te Leiden spreken over „Hoe werden de mummies gebalsemd“.

* *

Tagung der nordwestdeutschen Chemiedozenten in Kiel.

Tagesordnung und Vortragsfolge: 21 Oktober:

E. H. Büchner (Amsterdam), Osmose und osmotischer Druck. R. Fricke (Münster), Quellungsarbeit und Quellungswärme. E. Hertel (Bonn), Nebenvaleanzkräfte und Kristallbau. W. Klemm (Hannover), Zur Systematik der seltenen Erden. H. Schmalfusz (Hamburg), Entwicklungsschematische Untersuchungen an Käfern. P. Levy (Aachen), Ueber die freien Säuren des Bienenwachses. H. I. Waterman (Delft), Selektion bei der Härtung und bei der Erhitzung von Soja-Oel.

22 Oktober: H. B. J. Schurink (Groningen), Optisch aktive Spirane. H. J. Backer (Groningen), Die Methionsäure und ihre Salze. C. H. K. Mulder (Groningen), Racemisierung von aktiven Arsoncarbonsäuren. O. Mumm (Kiel), Ueber Isomerieerscheinungen in der Dihydro-pyridin-Reihe. A. Butenandt (Göttingen), Untersuchungen über das weibliche Sexualhormon. W. Langenbeck (Münster), Organische Katalysatoren; Die Decarboxylierung der Brenztraubensäure und Phenylglyoxylsäure. J. R. Katz (Amsterdam), Ueber das Altbackenwerden des Brotes und die Aenderungen der Stärke bei diesem Vorgang. L. Dede (Bad-Nauheim), Die Anomalie der molaren Leitfähigkeit hochkonzentrierter Lösungen. W. Fischer (Hannover), Molekulargewichtsbestimmung von Goldchlorid nach der Horstmannschen Kombination von Dampfdruckmessungen. G. Jander (Göttingen), Der Uebergang einfach molekularer anorganischer Verbindungen in hochmolekulare am Beispiel der Molybdänsäuren. P. A. Thiessen (Göttingen), Ferri-oxyhydrate definierter Zusammensetzung. F. A. Henglein (Leverkusen), Ueber die Oxydation von Jodiden durch molekularen Sauerstoff (nach gemeinsamen Versuchen mit

Herrn Dr. Teichmann im anorganisch-wissensch. Laboratorium der I. G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft, Leverkusen). W. Geilmann (Hannover), Ein Beitrag zur Kenntnis der Kupferselenide.

L'Institut international de Coopération intellectuelle a reçu du professeur Söderhjelm, de l'Université de Helsinki (Helsingfors), un projet de collaboration entre savants et travailleurs déjà initiés aux recherches scientifiques. Ce projet répond à un besoin qui nous a été signalé par de nombreuses personnalités appartenant aux milieux intellectuels les plus divers. L'Institut international de Coopération intellectuelle est prié de rechercher et de faire connaître les étudiants, les érudits et les chercheurs, au courant déjà des méthodes scientifiques et résidant à Paris, qui accepteraient de collaborer avec des savants habitant une autre ville que Paris; ces collaborateurs devront être aptes à exécuter les travaux les plus divers, se rapportant aux disciplines juridique, médicale, scientifique, littéraire, artistique, etc., dans toutes leurs spécialités. Il conviendra que la personne choisie offre toutes garanties de compétence, le bénéfice d'une telle manière de procéder étant d'épargner aux correspondants intéressés les frais et la perte de temps qu'entraînerait un déplacement. Souvent des savants hésitent à faire appel à leurs correspondants ordinaires d'un autre pays, dans la crainte de paraître indiscrets; d'autre part, les chercheurs et érudits spécialisés dans les différents domaines de la science trouveront dans de telles collaborations un moyen d'élargir leurs ressources matérielles, sans s'écarter de leurs préoccupations habituelles. L'Institut international a pensé qu'un tel problème pouvait recevoir une solution internationale et que les relations d'ordre intellectuel à créer pouvaient s'étendre à d'autres centres de recherches scientifiques que Paris.

Le Recteur de l'Université de Paris, consulté le premier, a bien voulu accueillir favorablement ce projet et c'est dans ces conditions que l'Office central de Collaboration scientifique internationale vient d'être constitué et rattaché à l'Université de Paris.

L'Office comprend un Bureau administratif permanent et un Comité de Direction. Le Bureau administratif permanent, dont le Président est le Directeur de l'École Normale Supérieure de Paris, comprend un représentant de la Bibliothèque nationale, un représentant de l'Université de Paris et un représentant de l'Institut international de Coopération intellectuelle. Le Bureau a dans ses attributions administratives la liaison entre les savants qui adressent leurs demandes à l'Office et les équipes de travailleurs, la liaison entre le Bureau administratif et les membres du Comité de Direction, la liaison entre l'Office central et l'Institut international de Coopération intellectuelle; en particulier, c'est au Bureau administratif permanent qu'incombe la tâche de régler de façon pratique l'organisation du travail et sa rémunération.

Le Comité de Direction comprend à la fois des personnalités qualifiées par leurs travaux scientifiques et leurs fonctions pour bien connaître les documents auxquels un savant d'un autre pays peut faire allusion, et d'autre part, des personnalités appartenant aux milieux universitaires, bien placées pour désigner les jeunes savants ou érudits qui assumeraient la tâche d'exécuter les travaux demandés. La liste des membres actuels du Comité de Direction figure en annexe à cette lettre. L'Office central de collaboration scientifique internationale se réserve de l'élargir au fur et à mesure que le besoin s'en fera sentir.

Il importe de préciser dès maintenant quelle peut être la nature des services qu'on est en droit d'attendre du centre nouvellement créé.

Ce nouvel instrument de travail fonctionnera naturellement en rapport étroit avec les organisations qui existent déjà, telles que l'Office de documentation de la Bibliothèque Nationale, le Bureau de renseignements scientifiques de la Sorbonne, l'École Normale Supérieure, l'Office de Documentation internationale contemporaine; il offrira le grand avantage de centraliser les demandes et de les distribuer en les dirigeant vers les bibliothèques, archives ou services les mieux outillés pour leur donner satisfaction.

Si l'utilité pratique de cette initiative est confirmée par l'expérience, l'Institut international se propose de susciter dans les délais les plus rapprochés, la création de centres identiques dans tous les pays de culture intellectuelle où existent des richesses documentaires indispensables à quiconque entreprend l'étude approfondie d'une question déterminée.

Nous serions heureux, Monsieur, que vous vouliez bien nous faire connaître les observations que pourrait vous suggérer une telle initiative, et, en particulier, que vous vouliez bien nous dire si vous jugez possible la création dans votre pays d'une ou plusieurs institutions similaires. Enfin, nous vous serions particulièrement reconnaissants si vous vouliez bien signaler et recommander autour de vous l'activité de l'Office central de

collaboration scientifique internationale de l'Université de Paris, par tous les moyens dont vous disposez.

Le siège de l'Office central de collaboration scientifique internationale est fixé à la Sorbonne, Paris (Bureau des renseignements scientifiques). Toute la correspondance devra être envoyée à l'adresse du Secrétaire général, M. Goy.

* * *

Die Zweite Weltkraftkonferenz in Berlin vom 16.—25. Juni 1930. Am Vorabend (Sonntag, den 15. Juni) ist ein Empfang der Teilnehmer im Deutschen Reichstag vorgesehen. In den Räumen der Staatsoper (Kroll) werden die Eröffnungsfeierlichkeiten und die wissenschaftlichen Tagungen abgehalten. Hier werden die energiewirtschaftlichen Fragen von grossen Gesichtspunkten aus betrachtet und in gemeinsamer Arbeit aller Fachleute eingehend behandelt werden. Die Geschäftsstelle der Kongressleitung befindet sich im Ingenieurhaus.

Ausserhalb der Sitzungszeiten ist eine Reihe gesellschaftlicher Veranstaltungen geplant. Vor, während und nach der Konferenz werden interessante Werke der deutschen Industrie besichtigt und zwar in folgenden Gegenden Deutschlands. 1. Berlin (Hauptsitz der elektrotechnischen und Gas-Industrie). 2. Mitteldeutschland (Elektrizitäts- und Gaswerke, insbesondere auch auf Braunkohlenbasis). 3. Rheinland-Westfalen (Kohlenbergbau, Gas- und Elektrizitätswerke). 4. Bayern (Deutsches Museum, Wasserkraftanlagen). 5. Baden (Dampf- und Wasserkraftwerke).

Die Geschäftsführung der Zweiten Weltkraftkonferenz (adresse: Ingenieurhaus, Berlin NW 7) bereitet einen kleinen Führer vor, in dem die wichtigsten technischen Sehenswürdigkeiten in den verschiedenen Landesteilen beschrieben sind.

* * *

Van Prof. Kruyt's bekende boek „Inleiding tot de physische chemie, de kolloïdchemie in het bijzonder, voor biologen en medici" is thans reeds de vierde verbeterde en vermeerderde druk verschenen.

* * *

De tweede herziene druk is verschenen van H. A. Lorentz, Thermodynamica, bewerkt door Dr. T. C. Clay—Jolles.

* * *

Wij vestigen de aandacht onzer lezers op het tijdschrift „De Naamlooze Vennootschap" (Maandblad voor den ondernemingsvorm en het bedrijfswezen in Nederland en Nederl.-Indië), onder redactie van Prof. Dr. J. G. Ch. Volmer, 's Gravenhage e.a. (Uitg.: N.V. H. van der Marck's U. M., Amsterdam), waarvan de achtste jaargang bezig is te verschijnen.

TER BESPREKING ONTVANGEN BOEKEN.

- Register of fellows, associates and students; London, Institute of Chemistry of Great Britain and Ireland, 1928, 388 blz.
 Christiaan Huygens; zijn geboortedag, 300 jaar geleden, herdacht; Amsterdam, H. J. Paris, 1929, 61 blz.
 Ph. Eyer, Das Verzinnen; Halberstadt, Emailletechnische Monatsblätter, 1929, 8 blz.
 P. A. Podyevn, Traité pratique de béton armé, 2me édition; Paris, Desforges, Girardot & Cie, 1928, 135 blz.
 P. O. Schütze, Schönfärberei und chemische Reinigung. Wittenberg, A. Ziemsen, 108 blz.
 K. Linderstrom—Lang, Studies on casein. III. On the fractionation of casein; Copenhagen, Compt. rend. lab. Carlsberg, 17me Volume, No. 9, 1929, 116 blz.
 C. K. Mill and K. Linderstrom—Lang, Note on the proteolytic enzymes in green malt; Copenhagen, Compt. rend. lab. Carlsberg, 17me Volume, No. 10, 1929, 14 blz.
 F. S. Daft, XIX. A study of factors said to influence the nitrogen distribution of gelatin; Copenhagen, Compt. rend. lab. Carlsberg, 17me Volume, No. 12, 1929, 16 blz.
 K. Linderstrom—Lang, On the relation between the sizes of ions and the salting-out of hydroquinone and quinone; Copenhagen, Compt. rend. lab. Carlsberg, 17me Volume, No. 13, 1929, 6 blz.
 S. P. L. Sorensen and I. Sládek, On Wo. Ostwald's „Bodenkörperregel" and the solubility of casein in sodium hydroxide; Copenhagen, Compt. rend. lab. Carlsberg, 17me Volume, No. 14, 1929, 35 blz.
 B. Rassow, Der Chemiker (Merkblätter für Berufsberatung); Berlin, Trowitzsch & Sohn, 1929, 9 blz.
 Mijnwezen, 7e jaarg., Nrs. 7 en 8, 1929.
 Riet en Biet, 4e jaarg., Nrs. 8, 9 en 10, 1929.
 La grande oeuvre de la chimie; Paris, Chimie & Industrie, 1929, 250 blz.
 Jahresbericht für Agrikultur-Chemie, 4. Folge, IX, 1926, 69. Jahrg.; Berlin, Paul Parey, 1929, 640 blz.

- W. Grotrian, Graphische Darstellung der Spektren von Atomen und Ionen mit ein, zwei und drei Valenzelektronen, I. und II. Teil; Berlin, 1928, 245 en 168 blz.
- M. v. Schwarz, Metall- und Legierungskunde, 2. Aufl.; Stuttgart, F. Enke, 1929, 383 blz.
- T. B. Smith, Analytical processes, a physico-chemical interpretation; London, E. Arnold & Co., 1929, 373 blz.
- A. Mayrhofer, Qualitative mikrochemische Methoden zur Untersuchung der Heilmittel; O. Dafert, Quantitative Mikroanalyse, E. Abderhalden, Handb. der biol. Arbeitsmethoden, Lief. 304; Berlin & Wien, Urban & Schwarzenberg, 1929, 192 blz.
- R. Köhler, Methoden der Viscosimetrie kolloider Lösungen; M. Wreschner, Methoden zur Bestimmung des kolloid-osmotischen Druckes in biologischen Flüssigkeiten; R. Fürth, Methoden zur Bestimmung der elektrischen Struktur kolloider Stoffe, insbesondere der Biokolloide, E. Abderhalden, Handb. der biol. Arbeitsmethoden, Lief. 303; Berlin & Wien, Urban & Schwarzenberg, 1929, 155 blz.
- W. N. Ipatiew, N. Orlow und A. Petrow, Aluminiumoxyd als Katalysator in der organischen Chemie; Leipzig, Akad. Verlagsges. m. b. H., 1929, 91 blz.
- G. H. Bailey and D. R. Snellgrove, Inorganic chemistry, Vol. 1: Nonmetals; London, University Tutorial Press Ltd., 1928, 488 blz.
- O. Diels, Einführung in die organische Chemie, 6. Aufl.; Leipzig, J. J. Weber, 1929, 332 blz.
- W. Mevius, Reaktion des Bodens und Pflanzenwachstum, Heft 11 von Naturwissenschaft und Landwirtschaft; Freising-München, F. P. Datterer & Cie., 1927, 153 blz.
- J. Rennes, Le lait loyal et les laits hors du commerce; Versailles, Imprimerie „La Gutenberg“, 1929, 202 blz.
- Code for protection against lightning. Washington, U. S. Government Printing. Office, 1929, 114 blz.
- A. C. Willard, A. P. Kratz, M. K. Fahnestock and S. Konzo, Investigation of heating rooms with direct steam radiators, equipped with enclosures and shields. Urbana, University of Illinois, 1929, 72 blz.
- M. Isabey, Cours d'électrochimie; Paris, École du génie civil, 233 blz.
- P. I. Smith, Glue and gelatine; London, Sir Isaac Pitman & Sons, Ltd., 1929, 162 blz.
- B. Wagner, Tabellen zum Eintauchrefraktometer, II. Aufl.; Rothenfusser, Die Refraktometrie der Milch; Jena, Carl Zeiss, 1928, 162 blz.
- A. A. Hijmans van den Berg, Der Gallenfarbstoff im Blute, 2. Aufl.; Leiden, S. C. van Doesburgh, 1928, 112 blz.
- H. Lundegardh, Die quantitative Spektralanalyse der Elemente; Jena, Gustav Fischer, 1929, 152 blz.
- F. Kryz, Chemische Kontrollmethoden und Verlustberechnung der Zuckerfabrikation; Leipzig, M. Jänecke, 1928, 234 blz.
- Die Chemische Industrie des Deutschen Reiches, Jahrg. 1929/1930, 6. Aufl.; Berlin und Leipzig, Verlag für Börsen- und Finanzliteratur A. G., 1929, 504 blz.
- W. L. Balls, Studies of quality in cotton; London, McMillan & Co., Ltd., 1928, 376 blz.
- H. Trutnovsky, Schwelgas, Band 11 von Kohle-Koks-Teer; Halle, W. Knapp, 1927, 124 blz.
- L. Dobbin and J. E. Mackenzie, Salts and their reactions, 5th edition; Edinburgh, James Thin, 1928, 229 blz.

CORRESPONDENTIE, ENZ.

E. te L. Het door U bedoelde boek „Better Production Methods“ (256 pp.) is alleen verkrijgbaar (en wel gratis) voor abonné's van „Chemical and Metallurgical Engineering“ (Tenth Avenue and 36th Street, New-York, N.Y.), prijs (buitenland) van dit tijdschrift 5 dollars.

J. te R. Inderdaad is slechts een klein percentage onzer chemische fabrieken donateur van de Nederl. Chem. Vereeniging, nl. een 50-tal van de ruim 1100 (zie Chem. Jaarboekje, deel I (1927), 105—150).

G. te G. Wandkaarten met het periodiek systeem volgens Mendelejeff zijn in den handel. Wij kunnen U o. a. wijzen op de twee, genoemd op blz. 96 van dezen jaargang. Ook eerstgenoemde is hier te lande verkrijgbaar (zie de instrumenthandels in de advertentierubriek).

S. te E. Wat Uwe fabriek in elk geval aan de Nederl. Chem. Ver. te danken heeft, is de instelling van het *analystexamen*. En heeft het personeel van het laboratorium nooit de *Tijdschriftenlijst* en de *Boekenlijst* van het Chem. Jaarboekje geraadpleegd?

G. te G. Behalve de U reeds bekende boeken (Heumann—

Kühling, Anleitung zum Experimentieren, en Scheid, Vorbereitungsbuch für den Experimentalunterricht) kunnen wij U noemen: R. Arendt—L. Doerner, Technik der anorgan. Experimentalchemie; Leipzig, Voss, 1910, 1011 pp.; F. G. Benedict, Chemical Lecture Experiments, 1916; G. S. Newth, Chemical Lecture Experiments, 1899 (misschien bestaan van deze boeken ook latere edities). Zie ook de *Boekenlijst*, rubriek III, in Chem. Jaarboekje, deel III (1920).

* * *

Rec. trav. chim. In verband met de verschijning van het Holleman-nummer in Augustus verschijnt de eerstvolgende aflevering (dus het October-Novembernummer) op 15 November a.s.

* * *

Ontvangen brochures.¹⁾

- Forschungen und Fortschritte, 5. Jahrg., No. 27, 1929.
- Catalogus van oude boeken over plaatsbeschrijving van Nederland, in het bijzonder van 's-Gravenhage, uitgeg. door van Stockum's Antiquariaat te 's-Gravenhage.
- Tuning of oscillating circuits by plate current variations, door J. Tykocinski Tykociner and R. W. Armstrong; Univ. of Illinois Bulletin, No. 194, 1929.
- Jaarverslag 1928 van de Vereeniging van Vernis- en Verf-fabrikanten en -Handelaren in Nederland.
- Studies on crystallization of paraffin, door Y. Tanaka, R. Kobayashi and S. Ohno.
- Occurrence of higher saturated fatty acids in natural petroleum and origin of petroleum, door Y. Tanaka and T. Kuwata.
- Studies on naphthenic acids. VIII: Polymethylene rings of naphthenic acids in Japanese petroleum, IX: Some considerations on the chemical constitution of octonaphthenic acid derived from Nishiyama petroleum, door T. Kuwata.
- Spectrophotometric study of micas, door T. Yoshimura.
- Tables of $\frac{e^{-x}}{x}$ and $\int_x^{\infty} \frac{e^{-u}}{u} du$ from $x = 20$ to $x = 50$, door T. Akahira.
- A study of the helium band spectrum, III, door S. Imanishi.
- The near infra-red spectra of helium and mercury, door T. Takamine and T. Suga.
- On the tautomerism of 2:5-dithiopiperazine, door S. Ishikawa.
- Thermoelectricity of nickel wire, door T. Tsutsui.
- On the transition probability between two states with positive or negative energy in a central field due to nuclear charge Ze, door T. Sugijura.
- Sur la lampe à cadmium de type nouveau, door H. Nagaoka et Y. Sugijura.
- On tea catechin isolated from green tea, door M. Tsujimura.
- The radioactive constituents of hokutolites and other minerals in Japan, door J. Yoshimura.
- A study on the helium band spectrum, II, door S. Imanishi.
- Geographical distribution of certain minerals in Japan, door S. Iimori and T. Yoshimura.
- The uranium-thorium-ratio in monazites, door S. Iimori.
- Non-consumption of vitamin B by growing chicken sarcoma, door W. Nakahara and E. Somekawa.
- A study of the helium band spectrum, door S. Imanishi.
- The X-ray diffraction haloes in the aqueous solutions of electrolytes, door H. Shiba and T. Watanabe.
- Researches on the piston ring, door K. Ebihara.
- Stark effect of helium 2P—6D line by quantum mechanics, door Y. Fujioka.

VRAAG EN AANBOD.

Ter overneming aangeboden:

Chem. Weekblad 1922 tot en met 1928, compl. in afl. (behalve 1922, No. 47).

Recueil 1920 en 1921.

Versl. Akad. Wetensch. Amsterdam, deelen 19—28 (1910—1920), elk deel geb. in 2 banden.

Tables annuelles III (1912), geb.

Chem. Weekblad 1911 tot en met 1919, compleet, in afl.

Ter overneming gevraagd:

Exempl. van de verschillende afl. van Codex alimentarius.

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

¹⁾ Ter beschikking van belangstellenden.