

CHEMISCH WEEKBLAD

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

Hoofdredacteur: Dr. W. P. JORISSEN, Leiden, Zoeterwoudsche Singel 15, telef. 648
(part. adres: Hooze Rijndijk 11, telefoon 1449).

Redactie-Commissie: Dr. G. C. A. van Dorp, Prof. Dr. N. Schoorl, S. Schwarz, Dr. A. J. C. de Waal.

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. — Hoogewerff-Fonds. — Aangeboden en gevraagde betrekkingen. — Prof. Dr. I. M. Kolthoff, Ionenactiviteitsproducten en ionenactiviteitsconstanten. — Boekaankondigingen. — Chemische kringen. — Personalía, enz. — Ter bespreking ontvangen boeken. — Correspondentie, enz. — Vraag en aanbod.

MEDEDEELINGEN VAN HET ALGEMEEN BESTUUR DER NEDERLANDSCHE CHEMISCHE VEREENIGING.

Aangenomen als leden:

Ir. Beer, Blinjo (Banka), scheik. ing. 1ste klasse bij de Bankatwinning.
Ir. J. L. Lieneman, chem. b. d. s. f. Sempalwadak, Malang.
M. J. van Gelderen, chem. cand., Leiden, Nieuwe Rijn 6, ass. a. h. organ.-chem. Univ.-lab.

Candidaat-leden:

H. H. Schreinemachers, chem. doct., Leiden, Jan van Goyenkade 18, ass. Org. Chem. Lab.;
voorgesteld door Prof. Dr. J. J. Blanksma te Leiden en Dr. J. van Alphen te Voorschoten.
Ir. J. Deinema, Semarang, Kenarilaan 21, chem. adviseur b. d. N.V. Cultuur Mij. der Vorstenlanden;
voorgesteld door Dr. A. D. Donk en Dr. W. P. Jorissen.

Adresveranderingen:

R. Zondervan, Zeist, Platolaan 40.
Ir. R. S. Kleinkramer, Rotterdam, Westersingel 112c (tijdelijk).
G. M. D. Vogelsang, 's-Gravenhage, Goudenregenstraat 224.
Ir. J. W. A. Smit, Utrecht, Oorsprongpark 2, tel. 15478, dir. N.V. v/h J. C. Th. Marius, Utrecht.
Dr. J. B. Buijs, Zeist, Bergweg 84, scheik. a. d. N.V. Ned. Metaalwarenfabr. v/h M. J. Gerritsen.
G. Klaver, Groningen, Tuinbouwstraat 31 A.
Drs. L. W. Kuilman, Amsterdam (C.), Linnaeuskade 42.
Prof. Dr. E. C. J. Mohr, Pasoeroean (Java), Pr. st. v. d. Java-Suiker-Industrie.
Ir. J. C. Sander, fabricatiechef s. o. Togowangi bij Paree-Kediri (Java), N. O. I.
Ir. E. D. G. Frahm, Bussum, Sandtmannlaan 3.
J. Göbel, chem. doct., Heemstede, Roemer Visserplein 7.
D. A. J. Boks, chemicus, 's-Gravenhage, Fuchsilastraat 112.
Ir. D. van der Want, p/a A. in 't Veld, Rotterdam, Bergsche laan 131b.

Adresverbetering:

Dr. A. W. Coster van Voorhout, 's-Gravenhage, Fuutlaan 2, Villa Johanna Christina.

Aangeboden en gevraagde betrekkingen.

Aangeboden betrekkingen:

De Gedeputeerde Staten van Drenthe roepen sollicitanten op naar de betrekking van scheikundige-onderdirecteur bij den Provincialen Keuringsdienst in Drenthe (Warenwet).

In aanmerking komen doctoren in de scheikunde, scheikundigeningenieurs en apothekers. Aanstelling geschiedt aanvankelijk voor den tijd van een jaar. Jaarwedde f 4700.— tot f 6000.— (1 éénjaarlijksche verhooging van f 100.—, 6 éénjaarlijksche verhoogingen van f 200.—). Pensioenstorting 8½ %. Zij, met wie persoonlijke kennismaking gewenscht wordt, zullen daartoe

worden opgeroepen. Stukken (adres op zegel) in te zenden vóór 6 Mei a.s. aan de Ged. Staten.

Aan de Rijks-Universiteit te Utrecht wordt gevraagd bij het Practicum voor Anorganische Chemie een assistent voor analytische Chemie. Inlichtingen en aanmelding bij Dr. Th. Strengers, Practicum voor Anorganische Chemie, Biltstraat 172.

Aan de R. H. B. S. te Wageningen wordt gevraagd met 1 Sept. 1930 een leeraar in de scheikunde; aantal lessen per week 15. Aan den te benoemen functionaris zullen vermoedelijk ook eenige lesuren in de wiskunde worden opgedragen. Aanmelding vóór 13 Aug. 1930 bij den inspecteur van het M. O. in de 3de inspectie te Amsterdam, onder overlegging van de gebruikelijke stukken.

Belangrijk bedrijf op levensmiddelengebied zoekt scheikundig ingenieur of Dr. (Drs.) in de chemie met practische ervaring in het onderzoek van levensmiddelen, goed op de hoogte van de moderne talen, niet ouder dan 35 jaren. Zie verder de advertentie in No. 1386 van dit Weekblad.

Technoloog of ingenieur gevraagd. Leeftijd tusschen 35 en 40 jaar, ruime ervaring op het gebied van moderne bedrijfsorganisatie. Zelfstandige werkkraft. Volkomen in staat zich uit te drukken in de moderne talen. Alleen zij gelieven te solliciteeren, die reeds een leidende positie hebben bekleed. Bij gebleken geschiktheid levenspositie. Discretie absoluut verzekerd. Zie verder adv. in No. 17 van dit blad.

Gevraagde betrekkingen:

83. *Scheik. ing.*, diploma Delft, 27 jaar, met 2 jaar praktijk, zoekt betrekking.

85. *Scheik. ing.* met langdurige laboratorium en bedrijfspraktijk zoekt hem passende positie in binnen- of buitenland.

86. *Doctor in de scheikunde*, 25 jaar, met praktijk zoekt werkring in binnen- of buitenland, prima referentiën.

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

Hoogewerff-Fonds.

De Commissie van Beheer van het Hoogewerff-Fonds maakt bekend, dat aanvragen om steun voor wetenschappelijk *chemisch-technisch* onderzoek volgens art. 2, derde lid, der Statuten, luidende: „Hem of haar, die een bepaald onderzoek wenscht te ondernemen, kan op aanvraag steun worden verleend, zoowel om zich, gedurende dat onderzoek, daaraan onbezorgd voor levensonderhoud te kunnen wijden, als om de kosten te bestrijden, die voor het onderzoek worden vereischt”, worden ingewacht bij den Secretaris van het Fonds, Prof. Ir. G. A. Brender à Brandis, van Hogenhoucklaan 59, 's-Gravenhage.

De uiterste termijn voor de inzending wordt, met het oog op Nederl. Indië, gesteld op 1 Sept. 1930; voor aanvragen uit Nederland is het echter wenschelijk deze vóór 15 Aug. 1930 in te zenden.

Het strekt in het belang van de aanvraag om daaraan c. q. toe te voegen afdrucken van vroegere publicaties van de hand van aanvrager of aanvraagster, voor zoover die publicaties met het onderwerp der aanvraag verband houden.

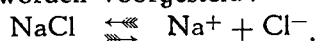
541.132
IONENACTIVITEITSPRODUCTEN EN
IONENACTIVITEITSCONSTANTEN

door

I. M. KOLTHOFF.

1. *De theorie der electrolytische dissociatie.* In de laatste jaren wordt wel algemeen aangenomen, dat de theorie der electrolytische dissociatie volgens Sv. Arrhenius, welke zooveel heeft bijgedragen tot de ontwikkeling der electrochemie, niet een juist beeld geeft van den toestand, waarin opgeloste electrolyten zich bevinden. De kristallen der meeste sterke electrolyten, waartoe het meerendeel der zouten behoort, zijn uit ionen opgebouwd, en het is onwaarschijnlijk, dat deze ionen zich bij het oplossen in water voor een deel tot ongedissocieerde moleculen vereenigen.

In den loop der jaren zijn er echter verschillende andere bezwaren tegen de theorie van Arrhenius aan het licht gekomen, waarvan sommigen van zoo ernstigen aard waren, dat verschillende chemici zich van het begin af tegen het aanvaarden der theorie hebben verzet. In verband met den inhoud van dit opstel willen we enkele moeilijkheden in een paar woorden aanstippen. Wanneer een sterk electrolyt zooals natriumchloride in waterige oplossing voor een deel in de ionen is gesplitst, en ionen zich tot ongedissocieerde zoutmoleculen kunnen vereenigen, kan deze omkeerbare reactie door de volgende vergelijking worden voorgesteld:



In den evenwichtstoestand zou dus:

$$\frac{[\text{Na}^+][\text{Cl}^-]}{[\text{NaCl}]} = K$$

gelijk aan een constante K zijn.

Reeds spoedig na de publicatie van de theorie der onvolledige dissociatie wist men evenwel, dat deze „dissociatieconstante” K geen constante is, doch afhangt van de electrolytconcentratie der oplossing. Op empirische wijze heeft men toen getracht een uitdrukking te vinden, waarin K een constante is:

$$\frac{(\alpha c)^n}{(1-\alpha)c} = K$$

zonder hiermee natuurlijk de „anomalie der sterke electrolyten” te hebben opgehelderd. Een ander groot bezwaar tegen de theorie van Arrhenius is, dat de waarden, die men voor den „electrolytischen dissociatiegraad α ” uit metingen van het electrisch geleidingsvermogen, de vriespuntsdepressie (of osmotischen druk) en de electromotorische kracht van concentratieketens vindt, niet met elkaar overeenstemmen; de afwijkingen zijn veel grooter dan uit de proeffouten kunnen worden verklaard. Dit blijkt b.v. wel uit het volgende lijstje, waarin de waarden van den electrolytischen dissociatiegraad van kaliumchloride in waterige oplossing, volgens verschillende methoden bepaald, zijn aangegeven:

Concentratie	α (uit gel. verm.)	α (uit E.M.K.)	α (uit vriespt. depr.)
kaliumchloride			
0.001 molair	0.979	0.943	0.985
0.01 „	0.941	0.882	0.969
0.1 „	0.861	0.762	0.932
1 „	0.755	0.558	0.854

Een ander punt, dat volgens Arrhenius niet kon worden opgehelderd, is, dat een b.v. 1 N oplossing van zoutzuur, welke een concentratie van ongeveer 0.015 N aan ongedissocieerd zuur zou moeten hebben, toch geen merkbaaren dampdruk aan zoutzuur bezit. Ook andere verschijnselen, zooals de licht-absorptie door oplossingen van sterke electrolyten, de invloed van electrolyten op de oplosbaarheid van moeilijk oplosbare zouten, en het effect van neutrale zouten op katalytische reacties kunnen volgens de theorie van Arrhenius niet quantitatief worden verklaard. Dat men ondanks al deze ernstige bezwaren de theorie van Arrhenius zoo lang heeft gehandhaafd, moet hierdoor worden verklaard, dat men er niets beters voor in de plaats kon geven. Toch zijn er verschillende autoriteiten geweest, o.a. O. Jahn¹⁾, die zich reeds lang geleden tegen het aanvaarden der theorie hebben verzet, ofschoon de moeilijkheden daardoor niet werden opgelost. Het is de groote verdienste van onzen landgenoot J. J. van Laar²⁾ den weg te hebben gebaad voor de moderne theorie. Reeds in 1894 schreef hij, dat het uiterst sterke electrostatische veld der ionen onmogelijk zonder invloed kan zijn op de gewone dissociatie-verhoudingen en later in 1900 sprak hij zelfs de overtuiging uit, dat in tamelijk verdunde oplossingen van alle sterke electrolyten de dissociatiegraad α practisch gelijk aan 1 wordt.

Sutherland³⁾ ging nog een stap verder en sprak de meening uit, dat de waterige oplossingen van sterke electrolyten volledig in de ionen zijn gedissocieerd. Op grond van experimenteele onderzoekingen kwam N. Bjerrum⁴⁾ in 1909 tot dezelfde conclusie. Hij is het vooral geweest, die de theorie der volledige ionisatie sindsdien sterk heeft gepropageerd. De mathematische behandeling van de interionische werkingen was echter zeer moeilijk, en daarom stelde N. Bjerrum⁵⁾ zich voorloopig tevreden met de empirisch bepaalde „afwijkingscoefficienten”, welke de door de electrostatische werking der ionen veroorzaakte effecten op de afzonderlijke eigenschappen der electrolytoplossingen tot uitdrukking brengen. Deze coëfficiënten geven de verhouding aan tusschen de waargenomen waarden en diegenen, welke men kon verwachten, wanneer er geen interionische krachten optreden. Hij onderscheidt:

f_0 : de *osmotische coëfficiënt*, die de verhouding aangeeft tusschen den gemeten osmotischen druk (vriespuntsverlaging) eener sterke electrolytoplossing en dien, welke er zou zijn, wanneer de ionen geen invloed op elkaar uitoefenen.

f_λ : de *geleidbaarheidscoëfficiënt*, welke gelijk is aan $\frac{A_c}{A_\infty}$. Deze coëfficiënt is dus numeriek gelijk aan den „dissociatiegraad α ” volgens Arrhenius uit het geleidingsvermogen berekend.

f_a : de *activiteitscoëfficiënt*, die de verhouding der actieve massa of de *activiteit der ionen* tot de totale

¹⁾ O. Jahn, Z. physik. Chem. 27, 354 (1898); 33, 545 (1900); 35, 1 (1900); 36, 443 (1901); 37, 490 (1901).

²⁾ J. J. van Laar, Z. physik. Chem. 15, 457 (1894); 17, 245 (1895); Arch. Teyler (2) 7, 1 (1900); Z. anorg. allgem. Chem. 139, 108 (1924).

³⁾ Sutherland, Phil. Mag. 3, 161 (1902); 7, 1 (1906); 14, 1 (1907).

⁴⁾ N. Bjerrum, 7e Internat. Congres voor toegep. chem., deel 10, 59 (1909).

⁵⁾ N. Bjerrum, Z. Elektrochem. 24, 321 (1918).

concentratie aangeeft, d.i. de verhouding tusschen de chemische of electrochemische activiteit en de totale ionenconcentratie. Het is de activiteit der ionen, die de beheerschende rol bij chemische evenwichten en potentiaalmetingen speelt.

In 1923 is het Debye en Hückel⁶⁾ gelukt, om thermodynamisch het verband tusschen de verschillende coëfficiënten enerzijds en de concentratie, waardigheid en specifieke natuur der ionen anderzijds af te leiden. Sinds dien tijd is de theorie der *volledige dissociatie van sterke electrolyten* vrijwel algemeen aangenomen (een zwakke poging van Nernst (1927), die weer terugviel naar de theorie van Arrhenius, kan buiten beschouwing worden gelaten) en dient ze als grondslag voor de interpretatie van de eigenschappen der ionen in opgelosten toestand.

Afdoende opgelost is het vraagstuk nog geenszins, bij de uiterst ingewikkelde mathematische afleidingen hebben Debye en Hückel vereenvoudigingen toegepast, waardoor belangrijke afwijkingen van hun vergelijkingen vooral bij hoogwaardige ionen volgens een mathematische uiteenzetting van Gronwall, La Mer en Sandved⁷⁾ gedeeltelijk kunnen worden verklaard. Voor zeer verdunde oplossingen van één- en tweewaardige ionen schijnen de vergelijkingen van Debye en Hückel een juist beeld te geven.

Voor uiterst verdunde electrolytoplossingen geldt dan volgens Debye en Hückel:

$$-\log f_a = A z_i^2 \sqrt{\mu} \quad (1)$$

A is een constante, die o.a. een lineaire functie van de diëlectriciteitsconstante der oplossing is, en bij kamertemperatuur gelijk aan 0.5 kan worden gesteld (bij 15° 0.495; bij 18° 0.498, bij 25° 0.501). Z_i is de waardigheid van het ion; daar deze term in de vergelijking in het kwadraat voorkomt, ziet men den grooten invloed der waardigheid van het ion op zijn activiteitscoëfficiënt. μ stelt de reeds door G. N. Lewis⁸⁾ ingevoerde uitdrukking: *ionensterkte* (ionic strength) voor, welke ook weer van de waardigheid der ionen afhangt en eenvoudig wordt berekend uit de vergelijking:

$$\mu = \frac{\gamma_1 z_1^2 + \gamma_2 z_2^2 + \dots}{2} = \sum \frac{\gamma_i z_i^2}{2}$$

Hierin stelt γ_1 de concentratie van de eene soort ionen voor (b.v. kationen), γ_2 die der andere soort. Zoo is b.v. in 0.01 molair kaliumchloride $\gamma_1 = \gamma_2 = 0.01$, $z_1 = z_2 = 1$ en $\mu = 0.01$. In 0.01 molair bariumchloride is $\gamma_1 = 0.01$; $z_1 = 2$; $\gamma_2 = 0.02$ en $z_2 = 1$; en $\mu = \frac{0.04 + 0.02}{2} = 0.03$.

In 0.01 molair aluminiumchloride vinden we op dezelfde wijze:

$$\mu = \frac{0.09 + 0.03}{2} = 0.06$$

We zien hieruit, dat alleen bij uni-univalente electrolyten de ionensterkte gelijk is aan de analytische normaliteit, in andere gevallen is de eerste grooter.

Verder blijkt uit de vergelijking (1) voor $-\log f_a$, dat in zeer verdunde electrolytoplossingen de activi-

teitscoëfficiënt alleen afhankelijk is van de concentratie en waardigheid der ionen, terwijl hun specifiek karakter hier geen rol speelt.

Bij uni-univalente electrolyten schijnt de vergelijking geldig te zijn tot een ionensterkte van ongeveer 0.01; voor meerwaardige ionen treden echter reeds afwijkingen op bij geringere concentratie. Voor sterker oplossingen moet men rekening houden met de doorsnede der ionen (ionensfeer), en dan geldt volgens Debye en Hückel de meer algemeene vergelijking:

$$-\log f_a = 0.5 z_i^2 \frac{\sqrt{\mu}}{1 + 0.329 \times 10^8 \times b \sqrt{\mu}} \quad (2)$$

Hier stelt b de ionendoorsnede voor. In waterige oplossingen heeft b voor de volgende zouten de waarden: KCl 3.76×10^{-8} cm; K_2SO_4 2.69×10^{-8} ; $La(NO_3)_3$ 4.97×10^{-8} ; $MgSO_4$ 1.55×10^{-8} . Men moet wel bedenken, dat de ionendoorsnede eigenlijk geen constante waarde heeft in oplossingen van verschillende ionensterkte, de ionen oefenen onderling een invloed uit op elkaar's krachtveld. Om deze reden voldoet de meer algemeene vergelijking (2) van Debye en Hückel niet bij grootere ionensterkten. Verder is ook te bedenken, dat de factor A in vergelijking (1) een functie van de diëlectriciteitsconstante der oplossing is. Quantitatief is bijna niets van de diëlectriciteitsconstante van electrolytoplossingen met zekerheid bekend, zoodat het met de tegenwoordige beperkte kennis van dit onderwerp niet mogelijk is een verandering der D.C. quantitatief in rekening te brengen.

Brönsted heeft er op gewezen, dat we in geconcentreerde electrolytoplossingen nog rekening moeten houden met een soort „uitzoutingseffect”. Zooals bekend is, is de activiteitscoëfficiënt van een niet-electrolyt afhankelijk van de ionensterkte der oplossing. Quantitatief wordt dit tot uitdrukking gebracht door de vergelijking:

$$+\log f = B \cdot \mu$$

B is een constante, welke bij een bepaalde stof voor verschillende electrolyten verschillend is. Neemt men aan, dat eenzelfde soort uitzoutingseffect op ionen wordt uitgeoefend, dan kan men in plaats van vergelijking (2) schrijven:

$$-\log f_a = 0.5 z_i^2 \frac{\sqrt{\mu}}{1 + 0.329 \times 10^8 \times b \sqrt{\mu}} - B\mu \quad (3)$$

Wanneer men binnen wijde grenzen van ionensterkten werkt, zal het wel bijna steeds mogelijk zijn uit de experimenteele gegevens constante waarden voor b en B af te leiden. Het is echter een groote vraag, of deze grootheden de beteekenis hebben, die men er volgens de symbolen in de vergelijking aan zou toeschrijven, en de geldigheid der vergelijking binnen wijde grenzen van ionensterkten is geen bewijs, dat de term $B\sqrt{\mu}$ inderdaad het uitzoutingseffect voorstelt.

Ten slotte zij er nog op gewezen, dat we volgens N. Bjerrum⁹⁾ rekening hebben te houden met een z.g. ionenassociatie, welke een functie van de ionendoorsnede en de ionensterkte is.

Wanneer we de bovenstaande opmerkingen in acht nemen, wordt het zeer twijfelachtig, of vergelijking (2) van Debye en Hückel zelfs in relatief

⁶⁾ P. Debye en E. Hückel, *Physik. Z.* 24, 185 (1923), verg. E. Hückel, *Ergebn. Naturw.* 3, 199 (1924), *Physik. Z.* 26, 93 (1925).

⁷⁾ Gronwall, La Mer en Sandved, *Physik. Z.* 29, 358 (1928).

⁸⁾ Verg. speciaal G. N. Lewis en M. Randall, *Thermodynamics and the free energy of chemical substances*, Mc. Graw Hill Co., New York, 1923.

⁹⁾ N. Bjerrum, *Ergebn. der exakten Naturwiss.* 5, 125 (1926).

verdunde oplossingen een strenge geldigheid bezit, en de vraag is, of het maar niet beter is, om voorloopig uit experimenteele gegevens een empirische betrekking tusschen de activiteitscoëfficiënt en de ionensterkte af te leiden.

Bjerrum b. v. vindt binnen een zeer uitgebreid concentratiegebied, dat de volgende vergelijking in staat is de verandering van den activiteitscoëfficiënt met de ionensterkte quantitatief weer te geven:

$$-\log f_a = A' \sqrt{\mu} - B' \mu. \quad (4)$$

A' en B' zijn constanten, die uit de experimenteele gegevens kunnen worden afgeleid. Bij kleinere ionensterkten voldoet de volgende vergelijking:

$$-\log f_a = 0.5 \sqrt{\mu} - B \mu.$$

Conservatief aangelegde lieden mogen zich misschien verheugen in het feit, dat het verband tusschen de activiteitscoëfficiënt en de ionensterkte in niet te verdunde oplossingen theoretisch nog zoo vaag is, en zich afvragen, of er nu al voldoende reden is de theorie van Arrhenius vaarwel te zeggen. Het antwoord is, dat het probleem mathematisch zoo ingewikkeld is, dat we niet kunnen verwachten, dat er ooit in de toekomst langs theoretischen weg een vergelijking zal worden afgeleid, die op een betrekkelijk eenvoudige manier het verband tusschen activiteitscoëfficiënt en ionensterkte weergeeft. Experimenteel is echter op afdoende wijze aangetoond, dat men bij chemische evenwichten en potentiaalmetingen de activiteit der ionen in rekening moet brengen, en dat de electrolytische dissociatiegraad van Arrhenius zonder feitelijkten zin is.

De theorie der volledige dissociatie van sterke electrolyten kan wel als vaststaand beschouwd worden, wanneer men haar althans niet tot in uitersten doorvoert. We krijgen nu immers twee groepen van electrolyten: de sterke, die in oplossing volledig geïoniseerd zijn, en de niet sterke, die in oplossing onvolledig in de ionen uiteenvallen. Men kan nu de vraag opwerpen, waar houdt een electrolyt op te behooren tot de tweede groep, wanneer men van de laatste tot de eerste overgaat?

Inderdaad sluit de theorie der volledige dissociatie niet uit, dat er ook ongedissocieerde moleculen in de oplossing van sterke electrolyten aanwezig kunnen zijn, evenwel is hun concentratie zoo gering, dat ze verwaarloosbaar is. In zekeren zin zouden de ionen-associaten volgens Bjerrum⁹⁾ ook tot de ongedissocierde moleculen kunnen worden gerekend, maar structureel hebben deze associaten dan toch een geheel ander beeld dan de ongedissocierde moleculen van Arrhenius. Doch ook werkelijk niet gedissocierde moleculen kunnen aanwezig zijn in sterke electrolytoplossingen.

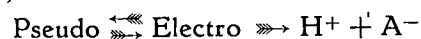
Zoo wordt zoutzuur in water als een sterk electrolyt beschouwd (inderdaad is zoutzuur verre van een ideaal sterk zuur; uit onderzoekingen in organische oplosmiddelen blijkt wel, dat zijn „ware zuursterkte” verre bij die van perchloorzuur ten achter staat¹⁰⁾).

Uit onderzoekingen over de sterkte van zoutzuur in aethylalkohol kan men met grove benadering afleiden, dat de dissociatieconstante van het zuur in water van de orde van 10^{+2} is.

¹⁰⁾ Vergelijk een kort overzicht, dat in het Rec. trav. chim. (1930) verschijnt.

Hieruit zou dan volgen, dat in een 1 N oplossing van zoutzuur in water ongeveer 1% als ongedissocierde moleculen aanwezig is; in verdundere oplossingen naar evenredigheid minder, zoodat hier de concentratie der ongedissocierde moleculen wel buiten beschouwing kan worden gelaten. Broomwaterstof- en joodwaterstofzuur zijn nog sterker dan zoutzuur. Toch behooren deze electrolyten dus feitelijk niet tot de ideaal sterken, zooals kaliumchloride en andere neutrale zouten. Het verschil zou ik willen zoeken in de structuur der ongedissocierde moleculen.

In vasten vorm zijn de neutrale zouten reeds in de ionen gedissocieerd; we hebben hier dus geen „ongedissocierden” vorm, het zout is alleen in den ionogenen vorm voorhanden. Vergelijken we hiermee nu de zwakke electrolyten, waartoe b.v. de meeste organische zuren behooren. Zooals A. Hantzsch¹¹⁾ spectroscopisch heeft aangetoond, is een organisch zuur in water in twee vormen aanwezig; de eene vorm heeft dezelfde structuur als de esters (ongedissocierde zuurmoleculen), de andere heeft de zout (ionen)-structuur (gedissocierde moleculen). We hebben hier dus een reversibel evenwicht tusschen twee vormen, waarvan de eene geen electrolytkarakter heeft, de andere daarentegen zich als een sterk electrolyt gedraagt. Den eersten vorm zouden we den *pseudo*-, den anderen den *electrovorm* kunnen noemen. We kunnen dan de dissociatie dezer zwakke electrolyten op de volgende wijze voorstellen:



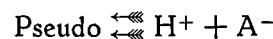
Op het evenwicht tusschen *pseudo* en *electro* kunnen we de wet der massawerking toepassen;

$$\frac{[\text{Electro}]}{[\text{Pseudo}]} = K$$

daar de *electrovorm* volledig in de ionen is gesplitst, volgt uit het bovenstaande, dat

$$\frac{[\text{H}^+][\text{A}^-]}{[\text{Pseudo}]} = K_a$$

K_a is de ionisatieconstante van het zuur, waarop we hieronder nader terugkomen. Wanneer men tegen de uitdrukkingswijze van Hantsch zou willen aanvoeren, dat er eigenlijk geen ionogene „vorm” van het zuur aanwezig is, sluit de schrijver er zich gaarne bij aan. Immers de „*electrovorm*” is als sterk electrolyt volledig in de ionen gedissocieerd, zoodat we zonder meer het volgende evenwicht kunnen beschouwen:



2. Het begrip activiteit.

Wanneer we van de activiteit eener opgeloste stof spreken, wordt daarmee een relatief begrip uitgedrukt, en bedoelen we feitelijk de relatieve activiteit in het bepaalde oplosmiddel. Beschouwt men een verdunde oplossing van een niet electrolyt, dan stellen we gewoonlijk de concentratie gelijk aan de activiteit. Hebben we b.v. een 0.01 molair oplossing van ureum in water, dan is de activiteit gelijk aan 0.01; in een oplossing van dezelfde concentratie in alcohol nemen we ook een

¹¹⁾ A. Hantzsch, Ber. 59, 1096 (1926); Z. anorg. allgem. Chem. 160, 5 (1927).

activiteit aan van 0.01. De „absolute” activiteit der opgeloste stof is in beide oplosmiddelen totaal verschillend. Hetzelfde geldt voor ionen; ook hier is de activiteitsschaal min of meer conventioneel vastgelegd voor een bepaald oplosmiddel. In oneindig verdunde oplossing wordt de ionenactiviteit gelijk aan de ionenconcentratie, doch gelijke ionenactiviteit in verschillende oplosmiddelen beteekent niet, dat de absolute ionenactiviteiten dezelfde zijn.

Dit volgt uit de definitie van „activiteit”, welke het eerst door G. N. Lewis ¹²⁾ scherp geformuleerd is:

$$A = -RT \ln a + i \quad . \quad . \quad . \quad (5)$$

R is de gasconstante, T de absolute temperatuur; i een willekeurig te kiezen constante, a de „activiteit” der opgeloste stof. A kan den afscheidingsarbeid worden genoemd, d. i. de hoeveelheid arbeid, dien men verrichten moet, om een Mol der opgeloste stof isotherm, reversibel en zonder volumeverandering uit de oplossing vrij te maken. Neemt men aan, dat de constante i in vergelijking (5) gelijk aan nul is, dan meet men de activiteit ten opzichte van die der vrije stof als eenheid.

In voldoende verdunde oplossingen van niet electrolyten wordt de activiteit *evenredig* aan de concentratie, en van ionen exponentieel evenredig aan de ionensterkte volgens de uitdrukking van Debye en Hückel. Deze evenredigheidsfactor, welke voor iedere stof of ion individueel verschillend is, verandert ook met het oplosmiddel. Een opgeloste stof is in verschillende oplosmiddelen in verschillende toestand aanwezig; er heeft een interactie met het oplosmiddel plaats, die gewoonlijk als solvatatie (in water hydratatie) tot uitdrukking wordt gebracht. Er is geen bezwaar dit woord te blijven gebruiken, mits men aan het solvatatiegetal geen stoichiometrische beteekenis toekent.

Wanneer we in een bepaald oplosmiddel in uiterst verdunde oplossing den evenredigheidsfactor verwaarloozen en de activiteit gelijk stellen aan de concentratie, wordt de activiteitsschaal in dit oplosmiddel min of meer conventioneel vastgelegd, en gelijke activiteit in verschillende oplosmiddelen beteekent dus niet, dat de absolute activiteiten der opgeloste stoffen dezelfde zijn. In verband met de volgende besprekingen was het noodig dit uitdrukkelijk op den voorgrond te plaatsen, omdat de interpretatie der verschillende vergelijkingen anders gemakkelijk tot misverstand aanleiding kan geven.

Beschouwen we b.v. een moeilijk oplosbaar zout, als zilverchloride.

In waterige oplossing is:

$$[a \text{ Ag}^+] [a \text{ Cl}^-] = S \quad . \quad . \quad . \quad (6)$$

waarin $[a \text{ Ag}^+]$ de activiteit der zilverionen; $[a \text{ Cl}^-]$ die der chloorionen voorstelt. S is een thermodynamisch vastgelegde constante, die bij kamertemperatuur ongeveer 10^{-10} is, en onveranderd blijft bij verschillende electrolytgehalte der oplossing. De waarde dezer constante geldt echter slechts voor waterige oplossingen, omdat onze activiteitsschaal daarvoor conventioneel is vastgelegd.

In een ander oplosmiddel geldt een zelfde betrekking als de bovenstaande, doch S is hierin verschillend. Wanneer we de verhouding der „absolute”

activiteiten van het zilver- en chloorion in water ten opzichte van die in alcohol kenden, zou het mogelijk zijn S_{alcohol} uit S_{water} te berekenen. Noemen we deze verhouding

$$a'_{\text{Ag}} \left(\frac{\text{water}}{\text{alcohol}} \right) \text{ en } a'_{\text{Cl}} \left(\frac{\text{water}}{\text{alcohol}} \right)$$

$$S_{\text{alcohol}} = S_{\text{water}} a'_{\text{Ag}} \left(\frac{\text{water}}{\text{alcohol}} \right) a'_{\text{Cl}} \left(\frac{\text{water}}{\text{alcohol}} \right)$$

Inderdaad zijn er methoden, om deze verhoudingen in verschillende gevallen benaderd te bepalen; we zullen daarbij echter niet verder stilstaan. De bedoeling van het bovenstaande was slechts er uitdrukkelijk op te wijzen, dat de activiteiten, waarmee we gewoonlijk werken, slechts voor het bepaalde oplosmiddel geldig zijn.

3. *Ionenactiviteit en ionenactiviteitsproduct* (oplosbaarheidsproduct). Een individuele ionenactiviteit kan worden bepaald door de meting der electromotorische kracht van een geschikte concentratieketen. De potentiaal van een electrode ten opzichte van een oplossing wordt volgens de vergelijking van Nernst beheerscht door de activiteit van het ion, dat het zelf in oplossing kan zenden

$$E = C - \frac{RT}{nF} \ln [a_{\text{ion}}].$$

Zoo is de potentiaal der waterstofelectrode in een bepaald oplosmiddel bij constanten druk en temperatuur alleen afhankelijk van de activiteit der waterstofionen, en uit de gemeten E.M.K. ten opzichte van één of andere standaardelectrode kan men de activiteit der waterstofionen in de oplossing berekenen.

Deze potentiometrische methode is de eenige, die we bezitten om individuele ionenactiviteiten te meten. Er is echter één bezwaar, waaraan niet te ontkomen is; op de aanrakingsplaats tusschen de te meten vloeistof en de oplossing in de vergelijkingselectrode ontstaat een diffusiepotentiaal. De laatste kan men trachten te elimineeren door het tusschenschakelen van verzadigde kaliumchloride-oplossing; afdoende is deze methode echter geenszins. Ook kan men haar berekenen, doch ook deze methode sluit een onzekerheid in. Op het oogenblik staan we dus voor het droeve feit, dat het onmogelijk is individuele ionenactiviteiten met groote exactheid te bepalen. E. A. Guggenheim ¹³⁾ gaat zelfs zoover, dat hij verklaart: „The electric potential difference between two points in different media can never be measured and has not yet been defined in terms of physical realities; it is therefore a conception which has no physical significance.”

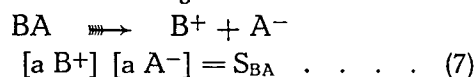
Zoolang we echter geen methode hebben, om een afzonderlijk potentiaalverschil tusschen een electrode en een vloeistof met eenige nauwkeurigheid te meten, zijn we aangewezen op de concentratieketens en moeten we systemen ontwerpen, waarin de diffusiepotentiaal tot een minimum beperkt blijft. Men kan wel concentratieketens opbouwen zonder eenige diffusiepotentiaal, door n.l. beide elektroden in dezelfde vloeistof te plaatsen. Zoo kan men b.v. de E.M.K. van de keten waterstofelectrode — zoutzuur (c) — zoutzuur (c) — Ag-electrode met groote exactheid meten. Dergelijke metingen zijn herhaaldelijk uitgevoerd, men kan er echter niet de individuele ionenactiviteit uit afleiden, wel in het bovengenoemde geval de

¹²⁾ G. N. Lewis, Z. physik. Chem. 61, 129 (1908).

¹³⁾ E. A. Guggenheim, J. Phys. Chem. 33, 842 (1929).

gemiddelde activiteit der waterstof- en chloorionen. Alleen in uiterst verdunde oplossingen zijn beiden gelijk aan elkaar, in oplossingen van 0.002 N zoutzuur of sterker is de activiteit van het waterstofion groter dan die van het chloorion.

De gemiddelde activiteitscoëfficiënt der ionen van een electrolyt kan ook uit oplosbaarheidsbepalingen met groote exactheid worden afgeleid. Voor een moeilijk oplosbaar zout BA geldt:



Het ionenactiviteits- of oplosbaarheidsproduct S_{BA} is bij een bepaalde temperatuur in een bepaald oplosmiddel een constante.

In plaats van (7) kunnen we ook schrijven:

$$f^2 [\text{B}^+] [\text{A}^-] = S_{\text{BA}} \quad (8),$$

waarin f de gemiddelde activiteitscoëfficiënt van de B- en A-ionen is, terwijl $[\text{B}^+]$ en $[\text{A}^-]$ de totale concentraties der B- en A-ionen voorstellen. In een verzadigde oplossing van het zout in water kan f berekend worden met behulp der eenvoudige vergelijking van Debye en Hückel:

$$-\log f = 0.5 \sqrt{\mu}.$$

Wanneer de oplosbaarheid reeds zoo groot is, dat deze grenswet niet mag worden toegepast, kan men de oplosbaarheid van het zout in een indifferent electrolyt bij verschillende ionensterkten bepalen, graphisch de oplosbaarheid tegen den wortel van de ionensterkte uitzetten en uit de verkregen rechte de oplosbaarheid bij een ionensterkte 0 aflezen. De oplosbaarheid s_0 van het zout in water is volgens vergelijking (8):

$$s_0 = \frac{1}{f_0} \sqrt{S_{\text{BA}}},$$

wanneer f_0 de gemiddelde activiteitscoëfficiënt der ionen in de verzadigde oplossing in water voorstelt.

Uit het bovenstaande volgt, dat in een electrolytoplossing de oplosbaarheid s gelijk is:

$$s = s_0 \frac{f_0}{f_1} \quad (9)$$

Daar de activiteitscoëfficiënt met de ionensterkte afneemt, neemt de oplosbaarheid in electrolytoplossingen toe.

Ook kunnen we de vergelijking van Debye en Hückel door bepaling van s bij verschillende ionensterkten experimenteel aan de feiten toetsen, en op deze wijze nagaan, tot welke concentratie de vergelijking:

$$-\log f_a = 0.5 z_i^2 \frac{\sqrt{\mu}}{1 + 0.329 \times 10^8 \times b \sqrt{\mu}} \quad (2)$$

kan worden toegepast.

In de volgende tabel vindt men b.v. de oplosbaarheid van thalliumchloride in kaliumnitraatoplossingen aangegeven, zooals ze door Bray en Winninghoff¹⁴⁾ bij 25° is bepaald. De tweede kolom geeft de concentratie aan van kaliumnitraat, de derde de ionensterkte der verzadigde oplossing, de vierde de berekende oplosbaarheid. Uit de experimentele gegevens is afgeleid, dat b gelijk is aan 1.7×10^{-8} cm, en we zien uit de overeenstemming tusschen de berekende en bepaalde oplosbaarheid, dat tot een

¹⁴⁾ W. C. Bray en Winninghoff. J. Am. Chem. Soc. 33, 1163 (1911).

ionensterkte van ongeveer 0.5 de activiteitscoëfficiënt van thalliumchloride in kaliumnitraat aangegeven wordt door:

$$-\log f = \frac{0.5 \sqrt{\mu}}{1 + 0.557 \sqrt{\mu}}$$

Oplosbaarheid van thalliumchloride in kaliumnitraat.

Oplosbaarheid thalliumchloride	Concentratie kaliumnitraat	Ionensterkte	Oplosbaarheid berekend
0.01607	0	0.01607	
0.01716	0.020	0.03716	0.01714
0.01826	0.050	0.06826	0.01862
0.01961	0.100	0.1196	0.01926
0.02313	0.300	0.3231	(0.02313)
0.03072	1.000	1.0307	0.02976

In moeilijk, oplosbare zouten, welke uit meerwaardige ionen zijn samengesteld, voldoet de vergelijking van Debye en Hückel niet meer zoo fraai, zooals b.v. uit onderzoekingen van J. N. Brønsted en V. K. La Mer¹⁵⁾ en van de laatste met verschillende medewerkers blijkt. Zonder hierop nader in te gaan, willen we er alleen op wijzen, dat de vermeerdering der oplosbaarheid van zouten, welke uit hoogerwaardige ionen zijn samengesteld, veel groter is dan die van uni-univalente electrolyten in zoutoplossingen. Dit volgt direct uit verg. (9) en (2); $-\log f_1$ is een functie van het kwadraat der waarheid. Hier hebben kleine hoeveelheden toegevoegde electrolyten reeds een grooten invloed op de oplosbaarheid. Ter illustratie geven we enkele cijfers uit een recent onderzoek van Greta Hammarsten¹⁶⁾ over de oplosbaarheid van calciumoxalaat bij 37° in water en zoutoplossingen.

Oplosbaarheid calciumoxalaat (1 H₂O) in natriumchloride bij 37°.

Concentratie natriumchloride	Ionensterkte	Oplosbaarheid calciumoxalaat
0	0.00022	5.55×10^{-5} molair
0.001	0.00127	6.75
0.005	0.00533	8.20
0.01	0.0104	9.15
0.02	0.0204	10.25
0.04	0.0405	11.98
0.1	0.1006	16.10
0.2	0.2008	19.20
0.4	0.4100	25.70
0.6	0.6012	29.40

4. De activiteitscoëfficiënt van waterstof- en hydroxylionen in zoutzuur, natrium- en kaliumchloride.

Uit metingen met de waterstofelectrode vinden we de activiteit der waterstofionen in de oplossing. In vele gevallen is het nu van belang de daarmee corresponderende concentratie der waterstofionen te kennen. Veronderstel b.v., dat we werken met een 0.01 N oplossing van een matig sterk zuur in n kaliumchloride, en dat we een waterstofionenactiviteit van 0.001 vinden. Wanneer men uit deze gegevens de concentratie van het ongedissocieerde zuur HA wil afleiden, moet men de totale concentratie van het zuur verminderen met de concentratie der waterstofionen en niet met de activiteit; m. a. w.

$$[\text{HA}] = 0.01 - [\text{cH}^+] \text{ of}$$

$$[\text{HA}] = 0.01 - \frac{[\text{aH}^+]}{f_{\text{H}}}, \text{ daar}$$

$$a_{\text{H}} = f_{\text{H}} [\text{cH}^+]$$

¹⁵⁾ Brønsted en La Mer, J. Am. Chem. Soc. 46, 555 (1924); La Mer, King en Mason, ibid. 49, 313 (1927).

¹⁶⁾ G. Hammarsten, Compt. rend. Lab. Carlsberg 17, No. 11 (1929).

waarin f_H de activiteitscoëfficiënt der waterstofionen voorstelt, welke afhankelijk is van de ionensterkte en den aard der electrolyten, welke in de oplossing aanwezig zijn.

Evenzoo is het van belang het verband tusschen $[aOH^-]$ en f_{OH} te kennen bij metingen in alkalisch milieu. De waterstofelectrode leert ons weer de waarde van $[aH^+]$ kennen; uit het bekende product $[aH^+][aOH^-] = K_w$ (zie paragraaf 5) wordt $[aOH^-]$ gevonden.

Onlangs is nu een zeer betrouwbaar uitvoerig experimenteel onderzoek gepubliceerd door Niels Bjerrum en A. Unmack¹⁷⁾, waaruit de gegevens voor de activiteitscoëfficiënt van het waterstof- en hydroxylion in oplossingen van natrium- en kaliumchloride bij verschillende temperatuur en ionensterkte zijn aangegeven.

In plaats van $-\log f$ schrijven we pf .

De uitdrukkingen in de eerste tabel gelden voor kleine ionensterkten, waar de aard der ionen zonder invloed op de activiteitscoëfficiënt is; de vergelijkingen in de tweede tabel gelden voor sterkere oplossingen. In plaats van de ionensterkte μ kunnen we in deze tabellen natuurlijk ook de totale electrolytconcentratie c schrijven.

Het ware gewenscht, om ook gegevens betreffende pf_H en pf_{OH} bij aanwezigheid van andere zouten dan natrium- en kaliumchloride te hebben. Uit de onderzoekingen van Kolthoff en Bosch¹⁸⁾ kan men gegevens betreffende pf_H in enkele andere neutrale zoutoplossingen vinden. Om deze mededeeling niet al te uitgebreid te maken, laten we de cijfers achterwege.

pf_H en pf_{OH} bij geringe ionensterkte (Bjerrum en Unmack).

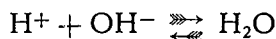
	0°	18°	25°	37°	
pf_H	0.486 $\sqrt{\mu} - 1.25 \mu$	0.499 $\sqrt{\mu} - 1.32 \mu$	0.504 $\sqrt{\mu} - 1.64 \mu$	0.515 $\sqrt{\mu} - 2.02 \mu$	(In HCl, NaCl en KCl tot $\mu = 0.03$)
pf_{OH}	0.486 $\sqrt{\mu} - 0.54 \mu$	0.499 $\sqrt{\mu} - 0.56 \mu$	0.504 $\sqrt{\mu} - 0.56 \mu$	0.512 $\sqrt{\mu} - 0.56 \mu$	(In NaOH, KOH, NaCl, KCl tot $\mu = 0.1$)

pf_H en pf_{OH} in NaCl en KCl bij groote ionensterkte (μ tusschen 0.001 en 1.5).

	0°	18°	25°	37°
pf_H (in NaCl)	0.192 $\sqrt{c} - 0.207 c - 0.007$	0.166 $\sqrt{c} - 0.185 c - 0.003$	0.161 $\sqrt{c} - 0.178 c - 0.003$	0.143 $\sqrt{c} - 0.158 c - 0.005$
pf_H (in KCl)	0.225 $\sqrt{c} - 0.187 c - 0.007$	0.196 $\sqrt{c} - 0.166 c - 0.003$	0.178 $\sqrt{c} - 0.154 c - 0.003$	0.156 $\sqrt{c} - 0.140 c - 0.005$
pf_{OH} (in NaCl)	0.263 $\sqrt{c} + 0.008 c - 0.011$	0.295 $\sqrt{c} - 0.031 c - 0.017$	0.290 $\sqrt{c} - 0.024 c - 0.019$	0.320 $\sqrt{c} - 0.051 c - 0.025$
pf_{OH} (in KCl)	0.230 $\sqrt{c} - 0.069 c - 0.011$	0.270 $\sqrt{c} - 0.100 c - 0.017$	0.275 $\sqrt{c} - 0.096 c - 0.019$	0.310 $\sqrt{c} - 0.124 c - 0.025$

5. Ionenproduct of ionenactiviteitsproduct van water.

Voor het evenwicht tusschen waterstof- en hydroxylionen:



geldt volgens de wet der massawerking:

$$\frac{[aH^+][aOH^-]}{[aH_2O]} = K$$

In zuiver water kunnen we de activiteit van het water $[aH_2O]$ conventioneel gelijk aan 1 stellen; ook in zeer verdunde waterige oplossingen verandert deze waarde niet merkbaar. In sterkere oplossingen kan men de activiteit uit den waterdampdruk berekenen:

$$[aH_2O] = \frac{p}{p^0}$$

¹⁷⁾ N. Bjerrum en A. Unmack, Kgl. Danske Videnskab. Selskab 9, 1 (1929). Bjerrum en Unmack hebben verschillende metingen, door Kolthoff en Bosch (Rec. trav. chim. 1927—1929) uitgevoerd, herhaald. Hun resultaten kloppen gewoonlijk met de onzen binnen 1 millivolt.

¹⁸⁾ I. M. Kolthoff en W. Bosch, Rec. trav. chim. 24, 430 (1927).

waarin p de dampdruk der oplossing en p^0 die van zuiver water bij dezelfde temperatuur is.

Rekenen we nu voorloopig, dat $[aH_2O]$ gelijk is aan 1, dan is

$$[aH^+][aOH^-] = K_w$$

K_w zouden we het ionenactiviteitsproduct van water kunnen noemen. Het is bij bepaalde temperatuur een ware constante en verandert niet met de ionensterkte der oplossing (met dien verstande, dat men in geconcentreerdere oplossingen rekening houde met de verandering van $[aH_2O]$).

Volgens de klassieke theorie rekent men gewoonlijk, dat het product

$$[cH^+][cOH^-] = K_{CH_2O}$$

een constante is. We zullen deze K_{CH_2O} het ionenconcentratieproduct noemen. Uit het voorgaande blijkt, dat dit klassieke ionenconcentratieproduct geen constante is, doch afhankelijk is van de ionensterkte der oplossing.

Het is eenvoudig te zien, dat er tusschen K_w en K_{CH_2O} het volgende verband bestaat:

$$\frac{K_{CH_2O}}{K_w} = \frac{1}{f_H f_{OH}}$$

Hieruit blijkt, dat de dissociatie van water toeneemt met stijgend electrolytgehalte der oplossing, ofschoon het ionenactiviteitsproduct onveranderd blijft (vergelijk met het oplosbaarheidsproduct).

In verschillende gevallen is het van practisch belang, om ook het volgende product te kennen:

$$[aH^+][cOH^-] = K$$

Wanneer men b.v. uit een meting der activiteit der waterstofionen de hydroxylionenconcentratie $[cOH^-]$ wil berekenen, kan men de waarde direct uit $[aH^+]$ en K afleiden. K verandert natuurlijk ook weer met het electrolytgehalte der oplossing, doch minder dan K_{CH_2O} .

Nauwkeurige bepalingen van het ionenactiviteitsproduct K_w van water tusschen 0° en 37° zijn door N. Bjerrum en A. Unmack¹⁶⁾ uitgevoerd. Zij vonden dat

$$pK_w = pa_H + pa_{OH}$$

(p beteekent hier weer de negatieve logarithme) is 14.926 bij 0°, 14.222 bij 18°; 13.980 bij 25° en 13.590 bij 37°.

Tusschen 0° en 37° geldt dan:

$$pK_w = 14.926 - 0.0420 t + 0.00016 t^2$$

Met behulp van deze vergelijking heb ik de waarden van K_w en pK_w bij temperaturen tusschen 10° en 30° berekend. De waarden van pK_w zijn afgerond tot de tweede decimaal.

In de laatste kolom heb ik enkele waarden aangegeven, die berekend kunnen worden uit een vergelijking door Lewis en Randall¹⁹⁾ afgeleid uit experimentele gegevens van Lorenz en Böhi, Lewis, Lewis, Brighton en Sebastian.

De overeenstemming tusschen de waarden in de beide kolommen is zeer fraai; de aangegeven cijfers mogen tot de nauwkeurigsten gerekend worden van die we momenteel van het ionenactiviteitsproduct van water bezitten; de onzekerheid is zeker niet grooter dan 0.03 in pK_w .

Ionenactiviteitsproduct van water.

t	$K_w = [aH^+][aOH^-] \times 10^{15}$	pK_w Bj. en U.	pK_w Lewis en Randall
10°	3.0	14.52	14.53
11°	3.3	14.48	
12°	3.6	14.45	
13°	3.9	14.41	
14°	4.3	14.37	
15°	4.7	14.33	14.35
16°	5.1	14.29	
17°	5.6	14.25	
18°	6.1	14.22	
19°	6.6	14.18	
20°	7.2	14.14	14.17
21°	7.8	14.11	
22°	8.3	14.08	
23°	9.0	14.05	
24°	9.8	14.01	
25°	10.5	13.98	14.00
26°	11.4	13.94	
27°	12.3	13.91	
28°	13.2	13.88	
29°	14.5	13.84	
30°	15.5	13.81	13.84

De waarde van $K_{CH_2O} = [cH^+][cOH^-]$ bij verschillend electrolytgehalte kan uit de tabellen van pF_H en pF_{OH} , welke in de vorige paragraaf zijn gegeven, worden afgeleid. Daar de waarden van K_{CH_2O} van practisch belang zijn, zijn ze in de volgende tabellen samengesteld.

Ook geven we de waarden van $pK = p_{aH} + p_{cOH}$ onder verschillende omstandigheden.

$$pK_{CH_2O} = p_{cH} + p_{cOH}$$

In oplossingen met een ionensterkte tusschen 0 en 0.03 is:

t = 0°	$pK_{CH_2O} = 14.926 - 0.972 \sqrt{c} + 1.81 c$
t = 18°	" = 14.222 - 0.998 $\sqrt{c} + 1.90 c$
t = 25°	" = 13.980 - 1.003 $\sqrt{c} + 2.22 c$
t = 37°	" = 13.590 - 1.030 $\sqrt{c} + 2.60 c$

Voor meer geconcentreerde oplossingen geldt (c tusschen 0.001 tot 1.5 molair):

t = 0°	NaCl $pK_{CH_2O} = 14.944 - 0.455 \sqrt{c} + 0.215 c$	KCl " = 14.944 - 0.455 $\sqrt{c} + 0.272 c$
t = 18°	NaCl " = 14.242 - 0.461 $\sqrt{c} + 0.232 c$	KCl " = 14.242 - 0.466 $\sqrt{c} + 0.282 c$
t = 25°	NaCl " = 14.002 - 0.451 $\sqrt{c} + 0.218 c$	KCl " = 14.002 - 0.453 $\sqrt{c} + 0.266 c$
t = 37°	NaCl " = 13.620 - 0.463 $\sqrt{c} + 0.225 c$	KCl " = 13.620 - 0.466 $\sqrt{c} + 0.280 c$

$$pK = p_{aH} + p_{cOH}$$

In oplossingen van NaOH, KOH, NaCl en KCl

bij een ionensterkte (of normaliteit c) tusschen 0 en 0.1 is:

t = 0°	$pK = 14.926 - 0.486 \sqrt{c} + 0.56 c$
t = 18°	" = 14.222 - 0.499 $\sqrt{c} + 0.58 c$
t = 25°	" = 13.980 - 0.504 $\sqrt{c} + 0.58 c$
t = 37°	" = 13.590 - 0.515 $\sqrt{c} + 0.58 c$

Voor meer geconcentreerde oplossingen geldt (c tusschen 0.001 tot 1.5 molair)

t = 0°	NaCl $pK = 14.937 - 0.263 \sqrt{c} + 0.008 c$	KCl " = 14.937 - 0.230 $\sqrt{c} + 0.085 c$
t = 18°	NaCl " = 14.239 - 0.295 $\sqrt{c} + 0.047 c$	KCl " = 14.239 - 0.270 $\sqrt{c} + 0.116 c$
t = 25°	NaCl " = 13.999 - 0.290 $\sqrt{c} + 0.040 c$	KCl " = 13.999 - 0.275 $\sqrt{c} + 0.112 c$
t = 37°	NaCl " = 13.615 - 0.320 $\sqrt{c} + 0.067 c$	KCl " = 13.615 - 0.310 $\sqrt{c} + 0.140 c$

6. Ionenactiviteitsconstanten en dissociatieconstanten (ionisatieconstanten).

Eénbasische zuren:

Volgens de evenwichtsreactie:



geldt:

$$\frac{[aH^+][aA^-]}{[aHA]} = K_a \quad (10)$$

K_a is thermodynamisch de ware dissociatie- of ionisatieconstante. Daar na de invoering van het activiteitsbegrip nog steeds geen algemeene nomenclatuur is voorgesteld om de klassieke van de moderne uitdrukking te onderscheiden, willen we de bovengenoemde thermodynamische constante *ionenactiviteitsconstante*, in plaats van ionisatieconstante noemen. De uitdrukking

$$\frac{[cH^+][cA^-]}{[cHA]} = K_c \quad (11)$$

zouden we weer de concentratieconstante kunnen noemen. In plaats van (10) kan men ook schrijven:

$$\frac{[cH^+] f_H [cA^-] f_{A^-}}{[cHA] f_{HA}} = K_a$$

en dus is

$$K_a = K_c \frac{f_H f_{A^-}}{f_{HA}} \quad (12)$$

Daar f_H en f_{A^-} met stijgend electrolytgehalte afnemen, moet K_c dus toenemen, daar K_a onveranderd blijft, m. a. w. de dissociatie van een zwak zuur (of in het algemeen elk zwak electrolyt) neemt toe met de ionensterkte der oplossing. Dit feit was reeds meer dan 30 jaar geleden door Arrhenius geconstateerd, maar zijn interpretatie was natuurlijk verschillend van de moderne. Uit het bovenstaande blijkt immers, dat we heelemaal niet kunnen verwachten, dat de klassieke ionisatieconstante een werkelijke constante voorstelt, daar ze verandert met het electrolytgehalte der oplossing.

We willen nu nagaan, in hoeverre de waarden der ionisatieconstanten, welke in de literatuur zijn opgegeven en in de groote tabellenboeken (zooals Landolt-Bornstein-Roth, en ook de International Critical Tables) zijn overgenomen, van de ware ionenactiviteitsconstanten afwijken. We zullen dan zien, dat de waarden volgens verschillende methoden gevonden, niet met elkaar kunnen overeenstemmen en in de meeste gevallen geen ware constanten voor-

¹⁹⁾ G. N. Lewis en M. Randall, Thermodynamics, etc., p. 487.

stellen. De zaak ziet er op het eerste gezicht hope-
loos verwarrend uit; het is echter mogelijk met
behulp der experimenteele gegevens in de literatuur
orde in den chaos te scheppen.

We willen hier slechts de drie belangrijkste metho-
den, welke het meest zijn toegepast, bespreken: de
potentiometrische, de conductometrische en de kine-
tische (katalytische) methode.

a. *De potentiometrische methode.* Van een op-
lossing van bekende samenstelling wordt de activiteit
der waterstofionen met de waterstof-(of chinhydron-)
electrode gemeten.

Gewoonlijk werkt men met een mengsel van het
zwakke zuur met zijn zout (buffermengsel). Men zou
geneigd zijn te denken, dat het eenvoudiger is, om
de activiteit der waterstofionen in een oplossing van
het zuivere zuur te meten. Echter treedt in dit geval
een veel grootere diffusiepotentiala op dan bij kleinere
waterstofionenactiviteit, en daarom zijn de uitkomsten
zekerder, wanneer men met een bufferoplossing werkt.
Geringe verontreinigingen van zuur of basisch karakter
hebben in het laatste geval bijna geen invloed,
terwijl ze in een oplossing van het zuur in water de
waterstofionenactiviteit merkbaar kunnen doen ver-
anderen.

Het is dus in alle opzichten aan te bevelen, om
de activiteit der waterstofionen in een mengsel van
het zuur met zijn zout van bekende analytische
samenstelling te meten. We vinden dan:

$$[aH^+] = \frac{[cHA]}{[cA^-]} K' = \frac{[aHA]}{[aA^-]} \frac{f_A}{f_{HA}} K' \quad (13)$$

Zoals uit (13) blijkt, is K' niet een constante.
Wanneer we voorloopig de activiteitscoëfficiënt van
het ongedissocieerde zuur in zeer verdunde oplossing
gelijk aan 1 rekenen, dan zien we, dat bij stijgende
verdunding de vermindering van K' evenredig is met
de toename van f_A .

Immers uit (10) en (13) volgt, dat

$$K_a = \frac{f_A}{f_{HA}} K' \quad (14)$$

of in verdunde oplossing $K_a = f_A K' \quad (15)$

Door K' bij steeds toenemende verdunding te be-
palen, krijgen we voldoende gegevens, om K' bij
een ionensterkte 0, waar f_A dus gelijk aan 1 wordt,
te extrapoleren, zoodat K' hier gelijk aan K_a wordt.
Deze extrapolatie kan graphisch uitgevoerd worden
door $\log K'$ tegen $\sqrt{\mu}$ uit te zetten. In voldoende
verdunde oplossing moet deze lijn volgens de ver-
gelijking van Debye en Hückel een rechte zijn:

$$-\log f_A = 0.5 \sqrt{\mu}.$$

Ook kan men met behulp der laatste vergelijking
 K_a uit K' bij zeer geringe ionensterkten berekenen,
wat in principe hetzelfde is als de grafische methode.

De nauwkeurigheid der uitkomst hangt natuurlijk
af van de nauwkeurigheid, welke bij de metingen
wordt betracht. Neemt men maatregelen, om de
diffusiepotentiala zoo klein mogelijk te houden, dan
kan men aannemen, dat K_a met een zekerheid van
 $\pm 2\%$ kan worden bepaald.

Zoo vonden Kolthoff en Bosch ¹⁷⁾ (1928) voor de
eerste ionenactiviteitsconstante van citroenzuur een
waarde van 8.4×10^{-4} (18°), terwijl Bjerrum en
Unmack ¹⁷⁾ uit een groot aantal metingen een waarde
van 8.2×10^{-4} vonden.

Bij het opzoeken van dissociatieconstanten in de

literatuur vindt men dikwijls een waarde van K'
(verg. 13) aangegeven in plaats van K_a ; eerst in de
laatste jaren wordt dit vraagstuk meer rationeel
aangepakt.

Uit verg. (13) en (14) volgt, dat we door metingen
van de waterstofionenactiviteit van verdunde buffer-
oplossingen, bij verschillend zoutgehalte, op eenvou-
dige wijze de vergelijkingen van Debye en Hückel
experimenteel kunnen toetsen. Immers, uit (13) volgt,
dat bij bekende samenstelling der vloeistof en gemeten
[aH^+] K' bekend is.

De verandering van K' met de ionensterkte geeft
ons direct de verandering van $\frac{f_A}{f_{HA}}$; daar volgens (14)

$$K' = \frac{f_{HA}}{f_A} K_a$$

Gewoonlijk neemt men aan, dat de activiteits-
coëfficiënt f_{HA} van het ongedissocieerde zuur ook bij
aanwezigheid van neutrale zouten gelijk aan 1 blijft.
Neutrale zouten, zooals alkali- en aardalkalichloriden
en -nitraten oefenen gewoonlijk een uitzoutenden in-
vloed uit op niet-electrolyten. De oplosbaarheid van de
laatsten is gewoonlijk kleiner in een zoutoplossing dan
in water; m. a. w. de activiteitscoëfficiënt van de niet-
electrolyt in zoutoplossingen is grooter dan die in water,
en kan eenvoudig worden berekend uit de vergelijking:

$$f_{HA} = \frac{s_0}{s}$$

waarin s_0 de oplosbaarheid van de niet-electrolyt in
water, en s die in de zoutoplossing voorstelt. (Bij
zwakke electrolyten moeten we natuurlijk een correctie
aanbrengen voor het gedissocieerde gedeelte, om de
oplosbaarheid van de ongedissocieerde stof te vinden).
Bij de toetsing der vergelijkingen van Debye en
Hückel is er reeds vroeger op gewezen ²⁰⁾, dat een
verandering van f_{HA} in zoutoplossingen in rekening
moet worden gebracht. Uit een onderzoek, waarmee
de Heer Bosch op het oogmerk in dit laboratorium
bezig is, blijkt b. v., dat het uitzoutingseffect bij
benzoëzuur zeer groot is. Zoo vinden we b. v., dat
de activiteitscoëfficiënt van benzoëzuur f_{HA} in 0.09 N
natriumchloride gelijk is aan 1.041; in 0.25 N NaCl
is $f_{HA} = 1.110$; in 0.50 N 1.230.

Aan den anderen kant verhoogt natriumbenzoaat
de oplosbaarheid, en dus is de activiteitscoëfficiënt
van benzoëzuur in natriumbenzoaatoplossingen kleiner
dan 1.

b. *De geleidbaarheidsmethode.* Het meerendeel
der ionisatieconstanten van éénbasische zuren, welke
in de literatuur zijn meegedeeld, is bepaald volgens
de geleidbaarheidsmethode. De zoo gevonden waar-
den zijn eenigszins grooter dan de ionenactiviteits-
constanten K_a , en ze hebben geen feitelijke beteekenis.
Bij zwakke en zeer zwakke zuren is de afwijking
van de ionenactiviteitsconstante gelukkig slechts gering,
zooals we hier nader uiteen zullen zetten; bij de
matig sterke zuren is ze echter grooter. In het laatste
geval vond men volgens de klassieke methode ook
geen constante waarde, de laatste neemt toe met de
verdunding, terwijl de ionenactiviteitsconstante K_a
onafhankelijk is van de ionensterkte der oplossing.

Het is mogelijk, om uit de waarden van het electrisch
geleidingsvermogen de thermodynamische constante
af te leiden. De klassieke wijze, om de dissociatie-

²⁰⁾ I. M. Kolthoff en W. Bosch, Rec. trav. chim. 47, 873 (1928).

constante te berekenen, geschiedde volgens de vergelijking van Ostwald:

$$K = \frac{\alpha^2 c}{1 - \alpha}$$

α stelt hier den electrolytischen dissociatiegraad volgens Arrhenius voor, en is gelijk aan $\frac{A_c}{A_\infty}$, waarin A_c het equivalent geleidingsvermogen bij de concentratie c , A_∞ dat bij oneindige verdunning voorstelt. De zoo gevonden waarde van α is echter niet de ware dissociatiegraad, terwijl αc niet de juiste ionenconcentratie der zuuroplossing is.

In 0.1 N zoutzuur zouden we op analoge wijze afleiden, dat $\alpha = \frac{A_c}{A_\infty} = f_\lambda = 0.923$ en $[cH^+]$ zou dus gelijk zijn aan 0.0923. In werkelijkheid is $[cH^+]$ echter gelijk aan 0.100.

Vinden we nu b.v. in een oplossing van een niet volledig gedissocieerd zuur een waarde voor αc (klassieke ionenconcentratie) van 0.01, dan kunnen we de totale ionenconcentratie vinden door deze waarde te deelen door f_λ van zoutzuur bij dezelfde ionensterkte; m. a. w. in de oplossing van het niet volledig geioniseerd zuur is

$$[cH^+] = \frac{\alpha c}{f_\lambda}$$

waarin f_λ de geleidbaarheidscoëfficiënt van zoutzuur bij dezelfde ionenconcentratie is. We nemen hierbij dus aan, dat f_λ voor verschillende zuren bij dezelfde ionenconcentratie dezelfde is, wat, zooals uit experimentele gegevens in de literatuur blijkt, in verdunde oplossing wel geoorloofd is. Ook passen we nog een andere benadering toe, daar we f_λ moeten gebruiken,

die bij de totale ionenconcentratie $\frac{\alpha c}{f_\lambda}$ behoort, en niet bij αc . Dit verschil is echter zoo klein, dat we het kunnen verwaarlozen; en als men het in rekening wil brengen, kan men de afleiding herhalen door de tweede keer f_λ te gebruiken, die bij $\frac{\alpha c}{f_\lambda}$ behoort.

Volgens het bovenstaande is dus:

$$K_c = \frac{[cH^+][cA^-]}{[cHA]} = \frac{\left(\frac{\alpha c}{f_\lambda}\right)^2}{\left(1 - \frac{\alpha c}{f_\lambda}\right)c}$$

terwijl we willen weten, hoe groot is:

$$K_a = \frac{[aH^+][aA^-]}{[aHA]} = \frac{[cH^+][cA^-] f_H f_A}{[cHA] f_{HA}} = K_c \frac{f_H f_A}{f_{HA}}$$

In de verdunde oplossingen kan f_{HA} zonder bezwaar gelijk aan 1 worden gesteld. f_H en f_A zijn alleen in uiterst verdunde oplossingen gelijk aan elkaar, bij ionensterkten grooter dan ongeveer 0.005 wordt f_H een weinig grooter dan f_A .

We rekenen nu, dat f_H en f_A dezelfde waarden hebben als f_H en f_{Cl} in oplossingen van zoutzuur van dezelfde ionensterkte. Hierdoor wordt wel is waar een onzekerheid ingevoerd, waaraan we echter niet kunnen ontkomen. In oplossingen met een ionensterkte kleiner dan 0.01 zal de fout kleiner dan 0.2% zijn, bij ionensterkten van de orde van 0.05 kan de onzekerheid in de waarde van K_a daardoor 1 à 2% bedragen.

Uit het bovenstaande volgt dus, dat K_a uit de waarden van het electrisch geleidingsvermogen berekend kan worden met de vergelijking:

$$K_a = \frac{[aH^+][aA^-]}{[aHA]} = \frac{\frac{\alpha^2 c}{f_\lambda} f_H f_A}{\left(1 - \frac{\alpha}{f_\lambda}\right)} \quad (16)$$

Er zij hier op gewezen, dat onafhankelijk van elkaar D. A. Mc Innes²¹⁾, M. S. Sherill en A. A. Noyes²²⁾ en I. M. Kolthoff²³⁾ op eenigszins analoge wijze enkele klassieke waarden der dissociatie-constante tot de ionenactiviteits-constante hebben omgerekend.

De waarden van $f_\lambda \left(\frac{A_c}{A_\infty}\right)$ kunnen uit de metingen van Kohlrausch van het electrisch geleidingsvermogen van zoutzuur worden berekend. De waarden f_H en f_{Cl} kunnen uit de potentiometrische metingen van G. Scatchard²⁴⁾ worden afgeleid. De laatsten zijn zeer betrouwbaar, daar de concentratieketen zonder diffusiepotentiaal was. Evenwel vond Scatchard daarvoor slechts $\sqrt{f_H f_{Cl}}$ en niet de individuele ionenactiviteiten. Door nu aan te nemen, dat in een kaliumchloride-oplossing f_K gelijk is aan f_{Cl} , — wat zeer acceptabel is, gezien het feit, dat beide ionen precies dezelfde structuur hebben — en door f_{Cl} in zoutzuur gelijk te stellen aan die in kaliumchloride bij dezelfde ionensterkte, konden f_H en f_{Cl} in zoutzuur worden berekend.

In de volgende tabel zijn de waarden van f_λ , f_H en f_{Cl} in zoutzuur van verschillende ionensterkte weergegeven.

f_λ , f_H en f_{Cl} in zoutzuur.

Concentratie	$f_\lambda = \frac{A_c}{A_\infty}$ (Kohlrausch)	$\sqrt{f_H f_{Cl}}$	f_H (Scatchard)	f_{Cl}
0.001	0.992	0.966	0.965	0.966
0.002	0.990	0.954	0.951	0.957
0.005	0.981	0.932	0.926	0.938
0.01	0.974	0.910	0.899	0.921
0.02	0.966	0.881	0.865	0.895
0.03	0.958	—	—	—
0.05	0.947	0.836	0.809	0.864
0.1	0.923	0.801	0.762	0.842

In oplossingen met een kleinere ionensterkte dan 0.001 berekenen we f_H en f_{Cl} volgens Debye en Hückel

$$-\log f_H = -\log f_{Cl} = 0.5 \sqrt{\mu}$$

en vinden dan in 0.0005 N zoutzuur $f_H = f_{Cl} = 0.975$, in 0.00025 N $f_H = f_{Cl} = 0.982$.

In de volgende tabellen zijn nu de ionenactiviteits-constanten van de zuren azijnzuur, o-nitrobenzoëzuur en fosforzuur berekend uit de waarden van het electrisch geleidingsvermogen. Voor de eerste twee zuren zijn de waarden van J. Kendall²⁵⁾ gebruikt, voor fosforzuur die van V. Rothmund en K. Drucker²⁶⁾.

²¹⁾ D. A. Mc Innes, J. Am. Chem. Soc. 48, 2068 (1926).

²²⁾ M. S. Sherill en A. A. Noyes, J. Am. Chem. Soc. 48, 1861 (1926).

²³⁾ I. M. Kolthoff, Rec. trav. chim. 46, 350 (1927).

²⁴⁾ G. Scatchard, J. Am. Chem. Soc. 47, 651 (1925).

²⁵⁾ J. Kendall, J. Chem. Soc. 101, 1275 (1912).

²⁶⁾ V. Rothmund en K. Drucker, Z. physik. Chem. 46, 850 (1903).

Azijnzuur.

Concentratie	$100 \alpha \left(\frac{\Lambda_c}{\Lambda_\infty} 100 \right)$	$K = \frac{\alpha^2 c}{1 - \alpha}$	αc	$\frac{\alpha c}{f_\lambda}$	[cHA]	$K_a = \frac{[aH^+][aA^-]}{[aHA]}$
7.37×10^{-2}	1.57	1.845×10^{-5}	1.157×10^{-3}	1.165×10^{-3}	7.254×10^{-2}	1.738×10^{-5}
3.685×10^{-2}	2.216	1.851×10^{-5}	8.17×10^{-4}	8.22×10^{-4}	3.603×10^{-2}	1.759×10^{-5}
1.842×10^{-2}	3.118	1.849×10^{-5}	5.74×10^{-4}	5.76×10^{-4}	1.784×10^{-2}	1.754×10^{-5}
9.21×10^{-3}	4.380	1.849×10^{-5}	4.03×10^{-4}	4.05×10^{-4}	8.805×10^{-3}	1.759×10^{-5}
4.606×10^{-3}	6.141	1.851×10^{-5}	2.83×10^{-4}	2.83×10^{-4}	4.323×10^{-3}	1.770×10^{-5}
2.303×10^{-3}	8.568	1.849×10^{-5}	1.97×10^{-4}	1.97×10^{-4}	2.106×10^{-3}	1.787×10^{-5}

o-Nitrobenzoëzuur.

3.125×10^{-2}	36.85	6.72×10^{-3}	1.152×10^{-2}	1.184×10^{-2}	1.941×10^{-2}	5.92×10^{-3}
1.562×10^{-2}	47.22	6.60×10^{-3}	7.38×10^{-3}	7.55×10^{-3}	8.07×10^{-3}	6.00×10^{-3}
7.81×10^{-3}	58.22	6.45×10^{-3}	4.57×10^{-3}	4.66×10^{-3}	3.15×10^{-3}	6.00×10^{-3}
3.91×10^{-3}	69.88	6.33×10^{-3}	2.73×10^{-3}	2.76×10^{-3}	1.15×10^{-3}	5.95×10^{-3}
1.95×10^{-3}	80.07	6.28×10^{-3}	1.56×10^{-3}	1.58×10^{-3}	3.7×10^{-4}	6.20×10^{-3}
9.77×10^{-4}	87.94	6.27×10^{-3}	8.59×10^{-4}	8.65×10^{-4}	1.12×10^{-4}	6.26×10^{-3}
4.88×10^{-4}	93.26	6.29×10^{-3}	4.55×10^{-4}	4.57×10^{-4}	3.1×10^{-5}	6.34×10^{-3}

Phosphorzuur.

5.00×10^{-1}	16.4	16.1×10^{-3}	8.2×10^{-2}	8.74×10^{-2}	4.13×10^{-1}	12.4×10^{-3}
2.5×10^{-1}	18.9	12.2×10^{-3}	4.72×10^{-2}	4.98×10^{-2}	2.00×10^{-1}	8.82×10^{-3}
1.25×10^{-1}	24.6	10.0×10^{-3}	3.075×10^{-2}	3.21×10^{-2}	9.29×10^{-2}	8.41×10^{-3}
6.25×10^{-2}	31.9	9.4×10^{-3}	1.99×10^{-2}	2.06×10^{-2}	4.19×10^{-2}	7.87×10^{-3}
3.125×10^{-2}	40.1	8.4×10^{-3}	1.25×10^{-2}	1.29×10^{-2}	1.835×10^{-2}	7.33×10^{-3}
1.56×10^{-2}	50.1	7.9×10^{-3}	7.83×10^{-3}	8.01×10^{-3}	7.6×10^{-3}	7.13×10^{-3}
7.81×10^{-3}	61.7	7.8×10^{-3}	4.82×10^{-3}	4.91×10^{-3}	2.90×10^{-3}	7.22×10^{-3}
3.91×10^{-3}	71.8	7.2×10^{-3}	2.80×10^{-3}	2.83×10^{-3}	1.08×10^{-3}	$(6.64) \times 10^{-3}$
1.95×10^{-3}	81.5	7.0×10^{-3}	1.59×10^{-3}	1.61×10^{-3}	3.4×10^{-4}	7.01×10^{-3}

De eerste kolom geeft de concentratie van het zuur, de tweede den klassieken dissociatiegraad α vermenigvuldigd met 100, de derde de dissociatieconstante berekend op de klassieke wijze, de vierde αc , de vijfde $\frac{\alpha c}{f_\lambda}$, de zesde de concentratie van het ongedissocieerde zuur [cHA], dus $c - \frac{\alpha c}{f_\lambda}$; en de laatste kolom K_a berekend volgens (16).

Voor K_a van azijnzuur wordt een gemiddelde waarde van 1.76×10^{-5} gevonden (bij 25°), terwijl Kolthoff en Bosch²⁰⁾ bij 18° potentiometrisch 1.70×10^{-5} vonden.

Voor o-nitrobenzoëzuur wordt uit de waarden van Kendall een constante K_a berekend, die bij ionensterkten tusschen 1.15×10^{-2} en 4.6×10^{-4} de waarde heeft van $6.0 (\pm 0.1) \times 10^{-3}$.

Dit zuur is reeds tamelijk sterk, en we zien, dat de klassieke dissociatieconstante regelmatig met de concentratie toeneemt.

Bij phosphorzuur zien we, dat K_a bij concentraties van het zuur kleiner dan 0.05 molair vrijwel constant en gelijk $7.2 (\pm 0.2) \times 10^{-3}$ is.

M. S. Sherill en A. A. Noyes²²⁾ leidden op eenigszins analoge wijze uit metingen van A. A. Noyes en Eastman²⁷⁾ af, dat K_a bij 18° gelijk is aan 8.2×10^{-3} . Waarschijnlijk zijn deze geleidbaarheidsbepalingen betrouwbaarder dan die van Rothmund en Drucker.

Uit potentiometrische bepalingen vonden N. Bjerrum en A. Unmack¹⁷⁾, dat bij 18° K_a gelijk is aan 7.6×10^{-3} en bij 25° 6.9×10^{-3} .

Uit de tabel ziet men, dat de klassieke dissociatieconstante van phosphorzuur ook bij concentraties kleiner dan 0.05 molair regelmatig afneemt, terwijl K_a dan vrijwel constant is. Bij grotere concentraties neemt K_a echter merkbaar toe; (dit blijkt ook uit andere metingen, die over het geleidingsvermogen van phosphorzuur zijn gepubliceerd); het is mogelijk, dat hier evenals bij boorzuur een complex wordt

gevormd, dat sterker zure eigenschappen heeft dan het o-phosphorzuur. Bovendien heeft men te bedenken, dat bij grotere ionensterkten $f_{H_2PO_4^-}$ waarschijnlijk niet meer gelijk is aan f_{Cl^-} in zoutzuur bij dezelfde ionensterkte, en dat $f_{H_3PO_4}$ waarschijnlijk groter dan 1 wordt.

Uit het bovenstaande volgt duidelijk, dat het langzamerhand tijd wordt, dat de klassieke waarden der dissociatieconstanten ($K = \frac{\alpha^2 c}{1 - \alpha}$), welke geen ratio-neele beteekenis hebben, vervangen worden door de ionenactiviteitsconstanten, welke bij verschillende ionensterkten constant zijn.

C. De kinetische (katalytische) methode.

Men zou verwachten, dat een reactiesnelheid evenredig is met de activiteit der reagerende componenten, en dit is o. a. ook door Lewis en Randall⁸⁾ voorspeld. Uit experimenteele onderzoekingen blijkt dit echter geenszins het geval te zijn, en deze moeilijkheid leek een groot struikelblok voor de activiteitstheorie, tot Brönsted op geniale wijze zijn theorie der katalyse ontwierp. Het zou te veel plaatsruimte innemen, om deze zeer belangrijke theorie hier in bijzonderheden te bespreken; we zullen slechts een korte (en onvolledige) uiteenzetting geven, in zoover deze theorie voor het onderhavige onderwerp van belang is; voor bijzonderheden zij naar de publicaties van Brönsted²⁸⁾ en zijn medewerkers verwezen.

Volgens de activiteitstheorie wordt de snelheid, waarmee twee componenten A en B met elkaar reageren, uitgedrukt door de vergelijking

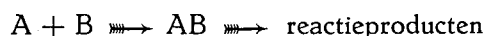
$$v = k c_A f_A c_B f_B = k [aA] [aB]$$

Volgens Brönsted wordt nu in eerste instantie

²⁸⁾ J. N. Brönsted, Z. physik. Chem. 102, 169 (1922); 115, 337 (1925), Trans. Faraday Soc. 23, 416 (1927); 24, 630 (1928); speciaal Chem. Reviews 5, 231 (1928), Brönsted en Pedersen, Z. physik. Chem. 108, 185 (1924); Brönsted en Teeter, J. Phys. Chem. 28, 579 (1924); Brönsted en King, J. Am. Chem. Soc. 47, 2523 (1925); M. Kilpatrick Jr., J. Am. Chem. Soc. 50, 358 (1928).

²⁷⁾ A. A. Noyes en Eastman, Z. physik. Chem. 70, 353 (1910).

door botsing der moleculen een critisch complex AB gevormd



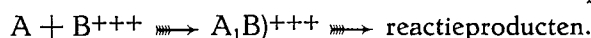
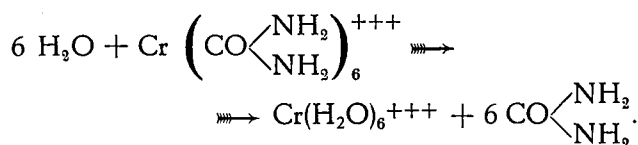
en de vergelijking voor de reactiesnelheid wordt dan :

$$v = \frac{kc_A f_A c_B f_B}{f_x} = kc_A c_B \frac{f_A f_B}{f_x}$$

waarin f_x de activiteitscoëfficiënt van het critische complex AB voorstelt. De invloed van zouten op de reactiesnelheid tengevolge van de verandering in de waarde van den kinetischen activiteitsfactor $\frac{f_A f_B}{f_x}$ wordt het primaire zouteffect genoemd.

De lading van het kritisch complex AB is natuurlijk gelijk aan de algebraïsche som der ladingen van A en B.

Wanneer A b.v. een éénwaardig positief ion voorstelt, en B een neutraal molecuul is, dan heeft het critische complex AB ook een waardigheid van één. De kinetische activiteitsfactor zal dan weinig invloed ondervinden van de aanwezigheid van neutrale zouten, daar f_A ongeveer op dezelfde wijze met de ionensterkte verandert als f_x . In dit geval zullen zouten slechts een geringen invloed op de reactiesnelheid hebben. Dit is b.v. aangetoond door M. Kilpatrick Jr.²⁸⁾ voor de reactie tusschen water en het hexa-ureum chromium:



Hier is f_B gelijk aan f_x , terwijl f_A gelijk aan 1 kan worden gesteld. Kilpatrick vond in 0.2 N kaliumnitraat dan ook dezelfde reactiesnelheid als in water.

Wanneer A b.v. een tweewaardig positief ion, B een tweewaardig negatief ion is, zal de invloed van neutrale zouten op de reactiesnelheid zeer groot zijn. In dit geval is de waardigheid van het critische complex gelijk aan nul, en de verandering der reactiesnelheid wordt beheerscht door de verandering van f_A en f_B met de ionensterkte. Verschillende gevallen zijn door Brönsted en zijn leerlingen bestudeerd, de resultaten zijn in fraaie overeenstemming met hetgeen de theorie doet verwachten.

We willen nu de katalytische methode ter bepaling van de waterstofionenconcentratie nader beschouwen. Bij de inversie van rietsuiker of de ontleding van diazoester reageeren de waterstofionen met neutrale moleculen, en het gevormde kritische complex heeft dezelfde waardigheid als het waterstofion. De kinetische activiteitsfactor :

$$\frac{f_A f_B}{f_x}$$

zal dus zeer weinig invloed van de aanwezigheid van zouten ondervinden. Bij grotere ionensterkten is er een duidelijke invloed en wel vergrooten zouten de reactiesnelheid. Dit wordt hierdoor verklaard, dat het waterstofion een grotere activiteitscoëfficiënt heeft dan de meeste andere ionen, zoodat bij grotere ionensterkten $\frac{f_A}{f_x}$ groter dan 1 wordt. Bovendien is er een uitzoutingseffect, zoodat ook f_B bij aanwezigheid van zouten groter dan 1 wordt, zooals we reeds vroeger hebben besproken.

Benaderd kunnen we evenwel zeggen, dat bij geringe ionensterkten de zoutinvloed bijna gelijk aan nul is, zoodat de reactiesnelheid dan beheerscht wordt door de waterstofionenconcentratie en niet door de activiteit der waterstofionen.

De waarden der dissociatieconstanten, die men volgens de katalytische methode heeft bepaald, zullen dus weer niet overeenstemmen met de ionenactiviteitsconstanten, doch de eerste zullen een weinig grooter zijn. Wanneer de waarde der reactieconstante bij bekende waterstofionenconcentratie is bepaald, kan men uit de gegevens in de literatuur op eenigszins analoge wijze, als onder de conductometrische methode is beschreven, de ionenactiviteitsconstante uit de resultaten der kinetische methode afleiden.

Andere methoden, welke slechts zelden zijn toegepast voor de bepaling der dissociatieconstante, zullen we niet nader bespreken. Na bovenstaande uitvoerige besprekingen kan men gemakkelijk afleiden, hoe de waarden gecorrigeerd moeten worden, om de ionenactiviteitsconstante te vinden.

Meerbasische zuren:

Voor de tweede dissociatieconstante van een meerbasisch zuur geldt :

$$\frac{[\text{aH}^+][\text{aA}^-]}{[\text{aHA}^-]} = K_{2a},$$

waarin $[\text{aA}^-]$ de activiteit der tweewaardige anionen en $[\text{aHA}^-]$ die der éénwaardige anionen voorstelt.

Het verband tusschen de concentratieconstante K_{2c} en K_{2a} wordt hier aangegeven door :

$$K_{2a} = K_{2c} \frac{f_H f_A^-}{f_{HA}^-},$$

waarin f_A^- de activiteitscoëfficiënt van het tweewaardige en f_{HA}^- die van het éénwaardige anion voorstelt.

De verhouding $K_{2c} : K_{2a}$ wijkt bij een bepaalde ionensterkte veel meer van 1 af dan die van $K_{1c} : K_{1a}$, daar de activiteitscoëfficiënt exponentieel met het kwadraat der ionensterkte afneemt. Wat de potentiometrische bepaling der tweede ionenactiviteitsconstante betreft, kan deze weer op dezelfde manier geschieden als voor éénbasische zuren is besproken. In een mengsel van het mono- en divalente zout wordt $[\text{aH}^+]$ bij afnemende ionensterkte gemeten en daarna volgens Debye en Hückel tot een ionensterkte nul, waar de activiteitscoëfficiënten van het twee- en eenwaardige anion gelijk aan één worden, geëxtrapoleerd. Ook wat de katalytische methode betreft zij verwezen naar hetgeen voor éénbasische zuren is gezegd.

7. Discussie.

Wanneer we ionenactiviteitsconstante :

$$K_a = \frac{[\text{cH}^+][\text{cA}^-] f_H f_A^-}{[\text{cHA}] f_{HA}}$$

nader beschouwen, dan zien we, dat we bij willekeurige ionensterkten evenwichtsverhoudingen of concentraties kunnen berekenen, wanneer f_H , f_A en f_{HA} bekend zijn. Bij kleine ionensterkten kan men deze factoren volgens Debye en Hückel berekenen, bij matige ionensterkten (0.01 en grooter) laten deze vergelijkingen ons in den steek, tenzij we de gemiddelde doorsnede der ionen kennen.

Het geval, dat f_H en f_A gelijk aan 1 worden, komt practisch niet voor, omdat we nooit bij een ionensterkte van nul kunnen werken.

Voor de praktijk is het dus van veel meer belang, de waarde van K in één der volgende uitdrukkingen te kennen:

$$K_c = \frac{[cH^+][cA^-]}{[cHA]} \quad \dots \quad (11) \text{ of}$$

$$K' = \frac{[aH^+][cA^-]}{[cHA]} \quad \dots \quad (13)$$

K_c zouden we de concentratie „constante”, K' de „gereduceerde constante” kunnen noemen. (Voor zuuranionen kan men natuurlijk analoge vergelijkingen schrijven).

De waarden van K_c en K' zijn *niet constant*; hun waarde neemt toe met stijgende ionensterkte. Bovendien heeft de aard der aanwezige electrolyten een invloed vooral bij grootere ionensterkten.

Het eenige, dat we kunnen doen, is uit de experimentele gegevens tabellen te ontwerpen, welke aangeven, hoe K_c en K' met de ionensterkte en den aard der aanwezige ionen veranderen. Om dit uit te voeren is het noodig de waarde der ionenactiviteitsconstante K_a te kennen, vandaar dat we in de vorige paragraaf daarop zoo uitvoerig zijn ingegaan. Vooral de kennis van K' is van groote praktische beteekenis. Wanneer men b.v. in een mengsel van een zwak zuur met zijn zout de activiteit der waterstofionen bepaalt, dan is uit (13) direct de verhouding der concentraties van zuur en zout af te leiden. Verder is de verandering der waterstofionenactiviteit van bufferoplossingen bij verdunning evenredig met de vermindering van K' . Voor experimentele bijzonderheden en meer uitvoerige bespreking zij verwezen naar een mededeeling in de Biochem. Z.²⁹⁾

Een rationeele behandeling van de zoutfout van indicatoren staat ook met het bovengenoemde onderwerp in direct verband. Voor een éénbasisch indicatorzuur geldt:

$$\frac{[HI]}{[I^-]} = \frac{[aH^+]}{K'} = \frac{[aH^+]}{K_a} \frac{f_I}{f_{HI}}$$

De kleur van een indicator wordt beheerscht door de verhouding der totale concentraties van den zuren en basischen vorm en niet door de verhouding hunner activiteiten. Een indicator in twee oplossingen met dezelfde waterstofionenactiviteit, doch verschillende ionensterkte, zal een verschillende kleur hebben, omdat de K' -waarden in de beide oplossingen verschillend zijn. De z.g. zoutfout uitgedrukt in p_{aH} (Δp_{aH}) wordt eenvoudig aangegeven door

$$\Delta p_{aH} = \Delta pK'_1 - \Delta pK'_2$$

Deze kwestie is in een vroegere mededeeling³⁰⁾ uitvoerig voor verschillende typen van indicatoren besproken.

Voor de colorimetrische bepaling der waterstofionenactiviteit zonder gebruik van bufferoplossingen is het noodig K' bij verschillende ionensterkten en verschillende aard der electrolyten te kennen. De verhouding $[HI]:[I^-]$ wordt experimenteel bepaald, en daaruit kan men direct uit de bovenstaande vergelijking $[aH^+]$ afleiden.

In de literatuur zijn vele waarden van K' der verschillende indicatoren te vinden, welke echter gewoonlijk onderling een vrij groote afwijking vertoonen. Dit is toe te schrijven aan het feit, dat ver-

schillende auteurs bij verschillende ionensterkten werkten (en soms bij verschillende temperatuur). Houdt men met deze feiten rekening, dan is het mogelijk bij verschillende ionensterkten een betrouwbare lijst van „indicatorconstanten” (pK'_1) te vinden. Hierover zal binnenkort een meer uitvoerige mededeeling in J. Phys. Chem. verschijnen.

Ook andere evenwichten en fysisch-chemische verschijnselen in een zuur—base—evenwicht kunnen volgens de gegeven beschouwingen quantitatief worden geïnterpreteerd.

Samenvattende kunnen we dus wel concludeeren, dat de „activiteitstheorie” haar recht van bestaan heeft bewezen, en dat men haar quantitief kan toepassen in gevallen, waarin de klassieke theorie van Arrhenius in den steek laat. De laatste heeft dan ook in haar oorspronkelijken vorm geen recht van bestaan meer, ofschoon we steeds met groote dankbaarheid moeten blijven erkennen haar groote aandeel, die ze in de ontwikkeling der electrochemie heeft gehad.

Dat de activiteitscoëfficiënt van een ion bij niet te geringe ionensterkten op zulk een gecompliceerde manier van de laatste en den aard der aanwezige ionen afhangt, dat ze theoretisch nog niet nauwkeurig is te berekenen, kan natuurlijk niet als een bezwaar tegen de theorie der volledige ionisatie van sterke electrolyten en de afleidingen van Debye en Hückel in het bijzonder aangerekend worden.

De activiteitscoëfficiënten kunnen experimenteel worden bepaald, waarna hun verandering met de ionensterkte en den aard der electrolyten door een eenvoudige vergelijking tot uitdrukking kan worden gebracht. Dat bij de theoretische interpretatie dezer verandering in geconcentreerde electrolytoplossingen andere factoren een rol spelen dan degenen, die tot nu toe in rekening zijn gebracht, is zeer waarschijnlijk.

Summary:

Solubility products and ionisation constants have been considered from the standpoint of the theory of complete dissociation of strong electrolytes. Methods have been discussed which allow the classical „constants” (which are no real constants) to be corrected for the activity influence, in order to find the thermodynamical constants. At the present state, it is highly desirable to have a uniform terminology, by which the different types of „constants” is defined.

Minneapolis, School of Chemistry of the Univ. of Minnesota, Januari 1930.

BOEKAANKONDIGINGEN.

575/577(076)

S. R. Safir, Ph. D., Biology Experiment Sheets. New-York, Globe Book Company, 1928, 180 blz., \$ —.75.

Een ietwat schoolsch opgezet Amerikaansch practicumboekje voor jeugdige biologen. Het bevat een vijftigtal proeven uit de plantenphysiologie, een twintigtal uit de dierlijke anatomie en een tiental uit de dierlijke physiologie. De methode van alle proeven is keurig uitgewerkt, onder elke proef vindt men een reeks „Applications, Observations en Conclusions”, waardoor de schrijver sterk den nadruk legt op het begrijpen. Er is ruimte te over voor het maken van notities.

²⁹⁾ I. M. Kolthoff, Biochem. Z. 195, 239 (1928).

³⁰⁾ I. M. Kolthoff, J. Phys. Chem. 32, 1820 (1928).

Het boekje is — vooral om de combinatie van onderwerpen, die erin behandeld worden — niet voor Hollandse studenten of practica geschikt. Toch verdient het alle lof. Het practisch onderwijs in de plantenphysiologie stuit hier te lande op twee moeilijkheden: 1e. Het ontbreken van een handleiding en 2e. de geringe chemische vaardigheid der studenten. In Amerika is dat blijkbaar niet anders. Door het schrijven van dit boekje draagt schr. het zijne er toe bij om die moeilijkheden te overwinnen. Daarmee is hij — bij mijn weten — ons vooruit.

L. W. Kuilman.

* * *

778.33(022)

R. Herz, Die photographischen Grundlagen des Röntgenbildes. Georg Thieme, Leipzig, 1929, 226 blz., R.M. 17.—, geb. R.M. 19.—.

Dit tamelijk omvangrijke werk bevat een schat van nuttige wenken en recepten voor dengene, die zich met fotografie bezig houdt, in de eerste plaats wel voor den medischen Röntgenoloog. De schrijver heeft blijkbaar een zeer groote ervaring en slaagt erin met behulp van een groot aantal grafieken en tabellen en van vele duidelijke figuren den lezer een goed inzicht te geven in alle op het besproken gebied voorkomende moeilijkheden. In het eerste, theoretische, deel komen wel is waar beschouwingen voor, die den physico-chemicus niet geheel zullen bevredigen, maar van veel belang is dit voor 't vervolg niet. Het werk, dat door den uitgever in een goed kleed gestoken is, kan ook anderen dan medischen Röntgenologen, vooral ook physisch-chemischen Röntgenologen ter lezing aanbevolen worden.

N. H. Kolkmeijer.

* * *

553.3/4 : 622.01(022)

Paul Audibert, Causeries sur les filons métalliques. Dunod, Paris, 1929, 240 blz., 21 fig., geb. 42 frs.

Dit boek is vnl. bedoeld voor den jongen mijnningénieur en is voor hem dan ook van veel waarde door het groote aantal praktische aanwijzingen, die hij hier van een ouderen krijgt. Speciaal voor den scheikundige bevat het vrijwel niets. Voor den bedrijfsingenieur zijn wel interessant eenige hoofdstukken van algemeenen aard, bv. over de organisatie van den arbeid, de verhouding van hooger tot lager personeel, en van meer socialen aard, bv. over huisvesting, geneeskundige hulp, bibliotheken.

Een goed boek, maar voor den scheikundige van weinig belang.

P. S. Klunne.

* * *

662.6(022)

R. Redmayne, Fuel. Benn's Sixpenny Library, No. 90, London, 1929, 1/2 sh.

80 blz. (klein octavo) algemeene beschouwingen over „fuel“, zonder fouten, tegen lagen prijs, dus zeer geschikt voor algemeene ontwikkeling.

D. J. W. Kreulen.

CHEMISCHE KRINGEN.

Arnhemsche Chemische Kring. In de huishoudelijke vergadering op 16 April j.l. werd het Bestuur als volgt samengesteld: Dr. Ir. W. Wessel, voorzitter, apotheker M. Lobstein, secretaris, Dr. S. van Woerden, penningmeester. Na eenige besprekingen van huishoudelijken aard werden nog een tweetal korte mededeelingen gehouden.

Dr. M. Schulte liet een paar nieuwe smeltpuntbepalingsapparaten zien; daarna volgde nog een mededeeling van de resultaten, verkregen bij een onderzoek door hem ingesteld naar aanleiding van een verzoek van het Ziekenhuis, om vlekken in linnengoed, veroorzaakt door rivanol, te verwijderen. Hierin was spreker geslaagd door de vlek eerst met nitriet en zuur te

diazoteeren, waarbij de kleur donkerrood werd en bij wasschen geheel verdween. Dezelfde vlekken in wol en zijde waren niet te verwijderen.

Daarna hield de Heer J. H. van der Meulen een voordracht over: Quantitatieve bepaling van bromaten en jodaten en van deze stoffen naast elkaar in tegenwoordigheid van jodiden. Publicatie van de resultaten kan binnenkort tegemoet worden gezien.

* * *

Delftsche Chemische Kring. In de vergadering van 3 April sprak L. W. Janssen, chem. doct., over: „Electrische potentiaal- en weerstandsmeting met behulp van een audion. De electrische dubbellaag aan glas“. Spr. voerde in het van 't Hoff-laboratorium te Utrecht in 1927—1928 een onderzoek uit over de electrische dubbellaag aan Jena-glas 59III, met behulp van de methode van de stroomingspotentialen. Dit onderzoek werd later aangevuld met metingen van thermodynamische potentialen aan hetzelfde glas. Men krijgt echter bij dergelijke onderzoekingen te kampen met groote experimentele moeilijkheden, aangezien de meest interessante concentraties liggen van 1 tot 1000 miljoenste mol., juist daar, waar de gewone experimentele methodes ons in de steek laten. Door toepassing van het audion voor potentiaal- en weerstandsmeting kon spr. dit gebied ontsluiten voor meting met hooge nauwkeurigheid.

Op de eigenschap van het audion — n.l. dat een klein potentiaalverschil in de roosterketen een aanzienlijke verandering in den anodestroom teweeg brengt — kan men een methode voor potentiaalmeting bouwen. Zorgt men nu, dat de roosterstroom nul is, dan is de radiolamp te gebruiken als meetinstrument voor cellen, *onafhankelijk van den weerstand*, als ideaal electrostatisch instrument. Zonder veel moeite bereikt men een nauwkeurigheid van 0.3 mV. Wil men in oplossingen met grooten spec. weerstand geleidbaarheidsmetingen doen met de brug van Wheatstone, dan is het grootste bezwaar, dat het minimum vervlakt. Gebruikt men een zuiver sinusvormigen wisselstroom — op te wekken met behulp van twee radiolampen in de brug — en een versterker met telefoon op de plaats van de telefoon, dan is het mogelijk geleidingsvermogens van b.v. dubbelgedestilleerd water te meten met een nauwkeurigheid van 1 : 30.000.

Vergelijkt spr. nu met behulp van de formule van Helmholtz berekende waarden voor ζ met de gevonden voor ϵ van verschillende electrolyten in diverse concentraties, dan blijkt, dat het centrum van de positieve bedekking van de diffuse dubbellaag aan glas bij HBr en BaBr₂ veel dichtër bij den wand ligt dan bij KBr, KCl en KOH. De verklaring van de maxima in de ζ -C-curven moet gezocht worden in adsorptiepotentialen, die uit de ϵ -C-curven berekend kunnen worden.

* * *

Haagsche Chemische Kring. In de vergadering van 9 April j.l. sprak Dr. W. D. Cohen over: „Enkele organische insecticiden“.

In zijne inleiding wees spreker op de groote sociale en economische beteekenis van een doelmatige insectenbestrijding en gaf een indeeling van de verschillende insecticiden. Uit het groote gebied van de studie der insecticiden heeft spreker een greep moeten doen en wil zich daartoe beperken tot enkele organische insecticiden, waarvan de werking inderdaad specifiek insecticide is, d.w.z. dat bedoelde verbindingen doodelijk voor insecten (koudbloedigen) en practisch gesproken onschadelijk voor de hoogere dieren (warmbloedigen) zijn.

De natuur heeft ons niet met een groot aantal insecticiden gezegend, welke aan dezen specialen eisch voldoen en eigenlijk zijn het alleen de actieve stoffen in enkele variëteiten van chrysanthemum, die den gestelden eisch benaderen. De gedroogde en gemalen bloemen van deze plant (meestal chrysanthemum cinerariaefolium) leveren ons het reeds lang bekende insectenpoeder. Eerst in de laatste jaren is het chemisch onderzoek van deze merkwaardige stof systematisch ter hand genomen en wel met volledig succes door Staudinger en Ruzicka. Zij slaagden er in de actieve bestanddeelen af te zonderen, beide zijn esters en verschillen onderling slechts weinig in samenstelling. Het alcoholisch bestanddeel van beide esters (Pyrethrin I en II genaamd) bestaat uit een cyclische keton-alcohol afgeleid van cyclopentaan. Keton- en alcoholgroep bevinden zich aan naastliggende koolstofatomen en deze configuratie verleent aan den alcohol en dus ook aan de pyrethrinen hun reduceerende eigenschappen. Verder draagt de cyclopentaanring nog een normale keten van 5 koolstofatomen met een voor een natuurproduct onverwachte onverzadigde binding, n.l. de alleenbinding. Het zure bestanddeel bestaat voor beide pyrethrinen uit een derivaat van het cyclopropan-carbonzuur, beide met onverzadigde keten. De configuratie van beide pyrethrinen is volkomen opgehelderd en de synthese partieel gelukt, evenwel voldoende om de con-

figuratie krachtig te steunen. De merkwaardige werking op insecten is blijkbaar volkomen gebonden aan de betrekkelijk gecompliceerde structuur der verbindingen en een kleine verandering in de samenstelling van het molecuul doet de pyrethrinewerking practisch geheel verdwijnen. Spreker licht dit aan enkele voorbeelden toe. Voorloopig ziet het er nog niet naar uit, dat een synthese, welke bovendien praktische perspectieven biedt, zal gelukken. In de laatste jaren hebben de pyrethrinen buitengewone praktische beteekenis gekregen, vooral in Amerika, dat alleen uit Japan jaarlijks ca. 5.000.000 kg droge bloemen importeert.

Onlangs is het Gnadinger en Corl gelukt, om in de plaats van de tot dusver gebruikelijke physiologische waardebepalings een snel uit te voeren chemische waardebepalings in de plaats te stellen, welke berust op het reduceerend vermogen der pyrethrinen en die in de practijk goed schijnt te voldoen.

Naast de pyrethrinen wordt den laatsten tijd een ander insecticide gepropageerd, dat hoewel niet zoo specifiek in zijn werking, toch onze volle aandacht verdient als product van onze tropen, n.l. de actieve bestanddeelen van *Derris elliptica*. Voor ongeveer 40 jaren heeft Greshoff op deze interessante stof gewezen en enkele oriënteerende physiologische en chemische onderzoekingen gedaan, doch eerst in den laatsten tijd is het chemisch onderzoek al een flink stuk gevorderd door de onderzoekingen o.a. van Takei (Japan), Butenandt (Duitschland) en Laforge en Smith (Amerika). Uit het extract van den *Derris* wortel laat zich een fraai gekristalliseerde stof, Rotenon, isoleeren, welke behalve insecticide-eigenschappen ook het vermogen heeft om vissen te doden. De elementaire samenstelling is $C_{23}H_{22}O_6$, doch het is op dit moment nog niet mogelijk een volkomen structuurbeeld te ontwerpen. De stof is ongetwijfeld — in tegenstelling met de pyrethrinen — „aromatisch” georiënteerd, bevat twee CH_3O -groepen en kan vermoedelijk verder worden beschouwd als een derivaat van een gesubstitueerd cumaron. Van enkele cumaronen was een dergelijke physiologische werking reeds bekend. Evenals bij de pyrethrinen gaat door een kleine wijziging in het molecuul de physiologische werking verloren.

Spreker eindigde zijn voordracht, na er op gewezen te hebben, dat de techniek ook voor specifieke insecticiden, welke geschikt zijn om in handen van het groote publiek gegeven te worden, een groote belangstelling aan den dag legt en dat ongetwijfeld het wetenschappelijk onderzoek in deze materie vruchtdragend zal blijken te zijn.

Chemische Kring „Limburg”. Op Vrijdag 28 Maart j.l. hield de Kring de 44e algemeene vergadering. In deze bijeenkomst sprak Drs. W. P. J. Bakker, Maastricht, over: Eiwitten.

Spreker behandelde in het eerste gedeelte van zijne lezing de oudere, in het tweede gedeelte de meer recente onderzoekingen over deze groep van stoffen. De nieuwere speculaties over de structuur der eiwitten werden aan een beschouwing onderworpen; deze structuren lijken nog niet voldoende gefundeerd. Er zijn nog tal van moeilijkheden en de vorderingen op dit gebied schijnen niet zeer groot te zijn.

De voordracht gaf aanleiding tot het stellen van tal van vragen. Namens de aanwezigen betuigde de waarnemend-voorzitter spreker hartelijk dank voor zijn leerrijke voordracht.

Nijmeegsche Chemische Kring. Op Vrijdag 4 April sprak Prof. Dr. L. van Itallie te Leiden over „Toepassing van ultraviolet licht bij chemisch en technisch onderzoek”. Spreker behandelt eerst emissie- en absorptie-spectra. Lichtbron van het ultra v.l. kan zijn: kwartskwiklamp, ijzerboog (met voordeel te vervangen door holle koolstaven, gevuld met gereduceerd ijzer) en gecondenseerde aluminiumvont onder water. Bij sterke verdunning der oplossingen verschijnen vaak (oxyhaemoglobine-spectrum) nieuwe absorptielijnen („letzte Linien” van de Grammont). In 't zichtbare gedeelte van het spectrum is alleen absorptie te verwachten, indien de vloeistof gekleurd is: in u.v. licht zijn alleen als oplosmiddelen die stoffen bruikbaar, zooals hexaan, aether, water, die na zuivering zelf geen hinderlijk absorptie-spectrum geven. De absorptie-spectra, bij stijgende concentratie verkregen, kunnen in een spectrogram graphisch worden vastgelegd en geven dan kenmerkende absorptielijnen (kinine, morphine). Behalve om de identiteit aan te toonen is de methode (zie proefschr. A. Harmsma) ook geschikt voor quant. bep.

Na de absorptieverschijnselen behandelt spreker de phosphorescentie, luminescentie en fluorescentie en wel uitvoerig de laatste. Behandeling van lichtfilters (scherm v. Wood, in verbinding met kwarts-lamp). Spreker eindigt zijn voordracht met een aantal proeven om de fluorescentie van verschillende chemische en pharm. preparaten te demonstreeren, na er nadrukkelijk op ge-

wezen te hebben, dat deze fluorescentieverschijnselen met de grootst voorzichtigheid toegepast dienen te worden.

Rotterdamsche Chemische Kring. Vergadering op Maandag 28 April 1930, des avonds te 8 uur, in het Gebouw der H. B. S. aan den 's Gravendijkwal.

Agenda: 1. Verkiezing van twee leden om de administratie en het beheer van de penningmeesteres na te zien. 2. Bespreking over een eventuele excursie. 3. Dr. J. D. Jansen zal spreken over: Massa-analyses van ferrosilicium met behulp van Röntgenstralen.

PERSONALIA, ENZ.

Dr. Ir. F. G. Waller. Op 19 April heeft Dr. Waller, sedert 1912 eerelid onzer Vereeniging, den 70-jarigen leeftijd bereikt. In 1925, toen hij aftrad als president-directeur der N.V. Nederlandsche Gist- en Spiritusfabriek te Delft, na 40 jaren het directeurschap te hebben vervuld, hebben wij in dit Weekblad ¹⁾ eenige levensbijzonderheden over Dr. Waller medegedeeld, terwijl tevens een reproductie van zijn portret werd opgenomen. Wij willen daarheen nu verwijzen ²⁾ en vermelden alleen, dat de waardeering van Dr. Waller's verdiensten in verschillende richtingen menigmaal tot uiting zijn gekomen: hij is n.l. doctor honoris causa in de scheikunde (Groningen), eere-doctor in de technische wetenschap (Delft), eerelid van de Nederlandsche Chemische Vereeniging en van het Kon. Instituut van Ingenieurs, ridder in de orde van den Nederlandschen Leeuw, groot-officier in de orde van Oranje-Nassau en die van Leopold II, commandeur der Kroonorde van België.

Thans heeft het bestuur der Vereeniging „Nederlandsch Fabriek” hem de hoogste onderscheiding aangeboden, welke die Vereeniging kan verleen, n.l. de verguld zilveren legpenning, als blijk van waardeering voor hetgeen de Heer Waller in het belang van de Nederlandsche industrie heeft verricht.

Dr. W. F. Donath, hoofd van het Analyse-laboratorium te Buitenzorg, heeft in „Landbouw” (tijdschrift der Vereeniging van Landbouwconsulenten in Nederl. Indië) de voordracht „Over vitamines” gepubliceerd, die hij op 16 Oct. 1929 voor den Buitenzorgschen Chemischen Kring heeft gehouden. Achter de voordracht is een uitvoerig uittreksel in de Engelsche taal afgedrukt.

Tot leeraar in de scheikunde aan het gemeentelijk lyceum te Haarlem is benoemd Dr. M. J. van Tussenbroek te Delft.

Aan de Universiteit van Amsterdam zijn bevorderd tot apotheker de dames M. van Kempen en C. U. Visser en de Heer N. Land.

Van 9 tot 11 Juni 1930 vindt te Frankfurt a. M. de 8ste algemeene vergadering plaats van de *Kolloid-Gesellschaft*. Hoofdonderwerp: Organische chemie en Kolloidchemie. De volgende voordrachten zullen worden gehouden: K. H. Meyer (Ludwigshafen), Räumliche Vorstellungen über den Bau der Kohlenstoffverbindungen und ihre Verwendung in der Chemie der Hochpolymeren. H. Staudinger (Freiburg), Organische Chemie und Kolloidchemie. H. Mark (Ludwigshafen), Ueber die hochpolymeren Substanzen im dispergierten Zustand. R. O. Herzog (Dahlem), Kinetische Vorgänge bei der Deformation hochmolekularer Verbindungen. Wo. Pauli (Wien), Konstitution und elektrochemisches Verhalten der Proteine. M. Bergmann (Dresden), Ueber neuere Proteinchemie. K. Hess (Dahlem), Ueber alte und neuere Auffassungen der Zellulosekonstitution und ihre experimentellen Grundlagen. R. Pummerer (Erlangen), Konstitution des Kautschuks.

Verder zullen nog spreken: E. A. Hauser (Frankfurt a. M.), Thema vorbehalten. E. Heymann (Frankfurt a. M.), Adsorption in Lösungen und Polarität des Lösungsmittels. H. Kroepelin (Erlangen), Thema vorbehalten. M. Spierer (Trient), Ueber Dunkerfeld-Mikroskopie bei mehrseitiger Beleuchtung. H. Zocher (Dahlem), Ueber Taktosole. Wo. Ostwald (Leipzig), Kolloidchemische Farbänderungen bei organischen Farbstoffen (mit Demonstrationen).

Allen deelnemers aan de vergadering worden referaten der

¹⁾ 22, 241 (1925).

²⁾ Zie ook Chem. Weekblad 11, 687 (1914).

voordrachten vooraf toegezonden. Aanvragen van de referaten en aanmeldingen voor te houden korte voordrachten te richten tot Dr. A. Kuhn, Radebeul-Dresden, Schildenstrasse 17.

TER BESPREKING ONTVANGEN BOEKEN.

- R. Legendre, La concentration en ions hydrogène de l'eau de mer, le pH (méthodes de mesure, importance océanographique, géologique, biologique; Paris, Presses Universitaires de France, 291 blz.
- L. J. Hudleston, Chemical affinity; London, Longmans, Green & Co., 1928, 137 blz.
- R. A. Millikan, The electron (its isolation and measurement and the determination of some of its properties; Chicago, Univ. of Chicago Press, z. j., 293 blz.
- E. M. Symmes, Nitroglycerine and nitroglycerine explosives; London, Baillière, Tindall & Cox, 1928, 469 blz.
- H. Stanley Allen, Photo-electricity (the liberation of electrons by light, fluorescence & phosphorescence, photochemical actions, photography); London, Longmans, Green & Co., 320 blz.
- D. M. Newitt, Chemical Engineering and Chemical Catalogue, sixth edition; London, L. Hill, 1930, 393 + 58 blz.
- W. Bragg, Concerning the nature of things; London, G. Bell & Sons, 232 blz.
- W. Bragg, Old trades and new knowledge; London, G. Bell & Sons, 266 blz.
- H. N. Casson, Creative thinkers (the efficient few who cause progress and prosperity); London, Efficiency Magazine, z. j., 169 blz.
- W. Tombrock, The chemical atom in the conception of discontinuous matter; H, He, Li, C; van 't Hoff's carbon tetrahedron; Bergen op Zoom, 1930.
- The deterioration of structures in sea-water, 8th report; London, H. M. Stationery Office, 1928, 75 blz.
- M. Spiegel-Adolf, Die Globuline; Dresden, Th. Steinkopff, 1930, 452 blz.
- F. Winter, Haarfarben und Haarfärbung; Wien, J. Springer, 1930, 133 blz.
- Index to the literature of food investigation, Vol. I, No. 2, September, 1929; London, H. M. Stationery Office.

CORRESPONDENTIE, ENZ.

Bibliographie néerlandaise. Belangstellenden behooren in het Chem. Weekblad en het Recueil alles aan te treffen of genoemd te vinden, wat door Nederlandsche chemici wordt gepubliceerd. Van door hen geschreven boeken wordt de verschijning vermeld onder „Personalia” en, indien een recensie-exemplaar wordt ingezonden, komt de titel ook voor onder „Ter bespreking ontvangen boeken”. Van verhandelingen, die niet worden opgenomen in bovengenoemde tijdschriften, vermelden wij den titel en de vindplaats in de rubriek „Bibliographie néerlandaise”, die van tijd tot tijd, ter afronding eener aflevering, in het Recueil verschijnt. Schrijvers wordt dringend verzocht de titels, enz. hunner elders verschenen verhandelingen, of wel overdrukjes van deze, te zenden aan het Redactie-bureau van Chem. Weekblad en Recueil, Zoeterwoudsche Singel 15, Leiden.

Nieuwe leden ontvangen ook de reeds sedert 1 Januari 1930 verschenen afleveringen van het Chem. Weekblad. Op het Recueil kunnen zij zich abonneren voor slechts f 6.— per jaargang van meer dan 1000 blz. (1928: 1110 blz., 1929: 1354 blz.; 1930: eerste 4 afl. te zamen reeds 500 blz.).

Snelle publicatie. In tegenstelling met menig buitenlandsch wetenschappelijk tijdschrift, is het Recueil in staat verhandelingen spoedig na de inzending op te nemen. Verhandelingen, die verstaald en persklaar op den 12den van een maand in handen van den redacteur-administrateur zijn, kunnen in 't algemeen verschijnen in de aflevering, die een maand later verschijnt. Omvangrijke handschriften eischen wel eens meer tijd; daarentegen zijn zeer beknopte inzendingen menigmaal binnen een maand gepubliceerd.

Nog snellere opneming kan geschieden in het Chem. Weekblad. Korte mededeelingen, die des Maandags op het Redactie-bureau aankomen, kunnen in de aflevering van den eerstvolgenden Zaterdag verschijnen. Reproductie van figuren is begrijpelijkerwijs in dit korte tijdsverloop niet mogelijk.

Donateurs. Behalve door het voorstellen van nieuwe leden, steunt men de Nederl. Chem. Vereeniging door het winnen van donateurs. Er zijn talrijke directies van chemische fabrieken, die in aanmerking komen voor een uitnodiging, om als donateur den vooruitgang der chemie te bevorderen. Het Redactie-bureau, Zoeterwoudsche Singel 15, Leiden zendt gaarne lijsten van in bepaalde plaatsen gevestigde chemische bedrijven.

Personalia. Schijnbaar onbeduidende berichten kunnen, vooral voor de in het buitenland wonende leden, die niet geregeld Nederlandsche couranten lezen, van veel belang zijn. Men zende dus mededeelingen, die voor deze rubriek waarde kunnen hebben (ook courantenuitknipsels), indien mogelijk, geregeld aan het Redactie-bureau.

Vacatures. Indien ontstane vacatures of nieuwe betrekkingen op chemisch gebied ter kennis komen van lezers van dit Weekblad, wordt hun dringend verzocht bericht (of uitgeknipte advertenties, enz.) te zenden aan het Redactie-bureau, Zoeterwoudsche Singel 15, Leiden.

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

Men wordt dringend verzocht de handschriften geheel persklaar te zenden, zoodat in de drukproeven alleen zetfouten verbeterd behoeven te worden.

Sommige schrijvers verzuimen blijkbaar hun handschriften, ook indien deze getypt zijn, nog eens door te lezen en brengen dan in de drukproeven allerlei veranderingen aan, die zij reeds in het handschrift behoorden verbeterd te hebben. Dergelijke veranderingen zullen den schrijvers in 't vervolg als extra-correctie in rekening worden gebracht.

Hun, die zich schriftelijk wenden tot den hoofdredacteur (of de redactie in 't algemeen), wordt verzocht, porto in te sluiten voor het antwoord per brief of wel voor de opzending naar den drukker of voor de inwinning van informaties.

Ook zende men den hoofdredacteur het porto van de boeken, die men ter bespreking, en van de boeken en tijdschriften, die men ter leen ontvangt.

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 gevraagd:

Toegepaste scheikunde voor den ingenieur, door S. Hoogewerff, met medewerking van H. Behrens, C. S. Lobry de Bruyn, A. Vosmaer, met 5 tabellen.

Ter overneming aangeboden:

E. Kayser, Lehrb. d. Geologie I (4. Aufl., 1912), II (5. Aufl., 1913).

R. Schenck, The Physic. Chem. of the Metals, 1919.

J. J. van Laar, Lehrb. d. mathem. Chemie, 1901.

Plotnikow, Lehrb. d. Photochemie, 1920.

Lorentz—Siertsema, Beginselen der natuurkunde I (1921), II (1922), 8ste druk.

L. Reinhardt, Die Erde und die Kultur, 5 Bnd. (1913).

Deel 16 van de werken van Huygens (theorie der botsing, centrifugaalkracht, absolute toevoeging), ± 600 blz.

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

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