

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, telefoon 648
(part. adres: Hooge 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. — Aangeboden en gevraagde betrekkingen. — Prof. Dr. I. M. Kolthoff, De zuurbase-katalyse volgens J. N. Brönsted. — Boekaankondigingen. — Chemische Kringen. — Personalialia, enz. — Ontvangen brochures, enz. — Correspondentie, enz. — Ledenlijst. — Vraag en aanbod. — Errata.

MEDEDEELINGEN VAN HET ALGEMEEN BESTUUR DER NEDERLANDSCHE CHEMISCHE VEREENIGING.

Aangenomen als lid:

Ir. G. Terwogt, 's-Gravenhage, Alex. Gogelweg 2.

Aangenomen als buitengewone leden:

J. H. E. Hessels, cand. scheik. ing., den Haag, Charlotte de Bourbonplein 18.

Dr. J. Zimmermann, Buitenzorg. (N.O.I.), scheikundige aan het Analyse-Laboratorium.

Candidaat-leden:

Ir. A. F. Kremer, Hengelo (O.), Deldenerstraat 91;
voorgesteld door Dr. A. D. Donk en Dr. W. P. Jorissen.

Dr. F. Gladow, Amsterdam, Frederiksplein 28, dir. der N.V. „Oranje”;
voorgesteld door Joh. Ketjen te Baarn en Dr. A. D. Donk te Haarlem.

C. A. Daniëls, technoloog, Amsterdam, 1ste Const. Huygensstraat 118;
voorgesteld door Dr. A. D. Donk en Prof. Dr. P. E. Verkade.

Drs. C. A. Nierstrass, Utrecht, Willem Barentzstraat 7;
voorgesteld door Ir. K. Holwerda te Utrecht en A. H. A. de Willegen te Rotterdam.

Candidaat-buitengewone leden:

P. Cohen—Henriquez, stud. scheik. ing., den Haag, Sweelinckstraat 47;
voorgesteld door Dr. W. D. Cohen te Voorburg en Ir. F. P. A. Tellegen te Delft.

J. P. A. Tuenber, chem. cand., Utrecht, Oude Gracht 359;
voorgesteld door Dr. R. Kanters te Utrecht en H. J. Wigman te Lunteren.

Mej. W. A. Mol, chem. cand., Utrecht, F. C. Dondersstraat 20;
voorgesteld door Dr. D. Mol en Dr. C. I. Kruisheer, beiden te Alkmaar.

H. W. Meyer, chem. cand., Groningen, Verl. Heereweg 88a.

H. G. Kemper, chem. cand., Groningen, N. Ebbingestraat 96a.

J. Beuckens, chem. cand., Groningen, Martinikerkhof 16a.

N. Benninga, chem. cand., Eenum.

S. Rosebeck, chem. cand., Assen, Tuinstraat 32.

W. Froentjes, chem. cand., Groningen, Peizerweg 50a.

W. Stevens, chem. cand., Groningen, Barestraat 21.

M. van Loon, chem. cand., Groningen, Wipstraat 10a.

Mej. C. Pekelder, chem. cand., Groningen, Tuinbouwstraat 15a.

J. Lolkema, chem. cand., Groningen, Korreweg 55.

J. A. W. van Loon, chem. cand., Leeuwarden (Schrans), Raadhuisstraat 9;
allen voorgesteld door Drs. B. Th. Tjabbes en Drs. J. van Ormondt, beiden te Groningen.

Adresveranderingen:

Ir. J. E. Winter, Vezelond, „Djengkol”, Kediri, N.O.I.

Ir. H. A. van Nouhuys, Vlissingen, Badhuisstraat 109, tel. 469.

Ir. G. H. Visser, Delft, M. Trompstraat 10, Postrekening Nr. 159373, ass. T. H. Delft.

H. de Lange, chem. cand., Schrans bij Leeuwarden, Plantsoenstraat 3.

Mej. Dr. Ir. A. C. Sloep, Delft, Rotterdamsche weg 127, hoofd-ass. Lab. Techn. Botanie.

Drs. E. van Dalen, Rijswijk (Z.-H.), Heerenstraat 1c.

Drs. W. Scholten, Voorburg, Eemwijkstraat 16.

Dr. Ir. A. L. van Scherpenberg, Tirlemont, Rue Andoreu 89, (België).

* * *

Aangeboden en gevraagde betrekkingen.

Aangeboden betrekkingen:

Gezocht ter onmiddellijke uitzending naar Indië voor den dienst van 's Lands Caoutchoucbedrijf voor plaatsing bij de Gutta-perchafabriek te Tjipetir een scheikundig ingenieur, bestemd om bij gebleken geschiktheid te worden bevorderd tot bedrijfsleider. Bij voorkeur met bedrijfservaring (liefst van extractie). Niet ouder dan 30 jaar. Aanvangssalaris afhankelijk van ervaring. Verzoeken brieven met uitvoerige inlichtingen en referenties te richten tot: H. J. van Hasselt, Ieplaan 85a, 's-Gravenhage.

* * *

Gevraagd chemicus met opleiding aan Techn. Hoogeschool of Universiteit, bij voorkeur met kennis op het gebied van physiologische chemie. Ervaring in chemisch fabrieksbedrijf strekt tot aanbeveling. Schriftelijke sollicitaties worden ingewacht door Directie Organon, N.V., Oss.

* * *

In het Laboratorium „Glück auf” te Rotterdam, 3e Katendrechtsche Hoofd, telef. 13743, dir. Ing. D. J. W. Kreulen, bestaat gelegenheid 3 of 4 maanden als volontair werkzaam te zijn (wetenschappelijk werk op brandstofgebied).

Voor gevraagde betrekkingen, zie blz. 124.

* * *

Ramsay Memorial Fellowship, zie blz. 108.

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

De Penningmeester verzoekt hierbij den leden hun contributie over 1931 te voldoen door storting of overschrijving op de postgiro-rekening „7680 der Vereeniging te Haarlem” of door overboeking op de rekening „Nederlandsche Chemische Vereeniging & Dr. A. D. DONK” bij de Amsterdamsche Bank, bijkantoor Haarlem.

Het bedrag der contributie is voor 1931:

Voor leden in Nederland . . f 15.—, met Recueil f 21.—.

„ „ „ Ned. Indië . . „ 16.—, „ „ f 22.—.

„ „ „ het Buitenland „ 18.—, „ „ f 24.—.

Na 15 Maart a.s. zal over de dan nog openstaande bedragen, verhoogd met 30 cent inningskosten, per postquintantie worden gedisponeerd.

Na 15 April a.s. zal bij de Indische leden over de dan nog openstaande bedragen, verhoogd met één gulden inningskosten, per postkwintantie worden gedisponeerd.

Internationaal Chemiecongres te Madrid
(voorjaar 1932).

Zie blz. 123.

541.128 : 541.132
DE ZUUR-BASE-KATALYSE VOLGENS
J. N. BRÖNSTED

door
I. M. KOLTHOFF.

1. *Inleiding*¹⁾: Spoedig nadat Svante Arrhenius zijn theorie der electrolytische dissociatie had ontwikkeld, paste hij haar toe voor de interpretatie der verschijnselen, waargenomen bij de katalyse door zuren en basen (in het vervolg als zuur-base-katalyse aangeduid). Volgens Arrhenius zijn het de waterstof- en hydroxylionen, die het katalytisch effect uitoefenen; zelf zag hij echter reeds spoedig in²⁾, dat de zaak niet zoo eenvoudig was en dat ook andere factoren bij de zuur-base-katalyse een rol spelen. Het is bekend, dat er over deze katalyse een zeer omvangrijke literatuur bestaat; met de uitbreiding van het feitenmateriaal stapelden de moeilijkheden, om de waargenomen verschijnselen te interpreteren, zich hoe langer hoe meer op. Arrhenius liet zich niet uit over de vraag, of de „zuur“-katalyse is toe te schrijven aan niet gesolvateerde waterstofionen (protonen), dan wel aan de gesolvateerde waterstofkernen (in water de oxonium- of hydroniumionen H_3O^+). Volgens Lapworth³⁾ zijn het de protonen, die het katalytisch effect uitoefenen; later heeft zijn theorie verschillende aanhangers gevonden⁴⁾, ofschoon Heinrich Goldschmidt⁵⁾ toch reeds op overtuigende wijze had aangetoond, dat inderdaad de gesolvateerde waterstofionen (in water H_2OH^+ ; in alkohol $C_2H_5OHH^+$; in aniline $C_6H_5NH_2H^+$ etc.) de katalytisch werkzame agentia zijn. Tegenwoordig weten we, dat vrije protonen evenmin als vrije electronen in noemenswaarde concentratie in een oplossing kunnen voorkomen; hiermee vervalt dus de theorie der katalyse door vrije protonen.

Afgezien van het feit, of de katalyse aan de vrije of gesolvateerde protonen is toe te schrijven, was reeds langen tijd geleden uit verschillende studiën⁶⁾ gebleken, dat de snelheid der zuurkatalyse niet alleen van de concentratie der (gesolvateerde) waterstofionen afhangt; deze onderzoekingen hebben geleid tot de z.n. *dualistische* theorie der zuurkatalyse, volgens welke men niet alleen aan de waterstofionen, doch ook aan de ongedissocieerde zuurmoleculen een katalytisch effect toekent⁷⁾. In

¹⁾ Een uitvoerig overzicht der theorie is door J. N. Brönsted gegeven in een publicatie: „Om Syre- og Base-Katalyse“, uitgegeven door de Universiteit van Kopenhagen (1926). Later is deze publicatie door K. H. Sandved and V. K. La Mer in het Engelsch vertaald (Chem. Reviews 5, 232 (1928)); aan het einde van dit opstel gaf Brönsted een kritisch overzicht der literatuur tusschen 1926 en 1928 over het genoemde onderwerp. Na dien tijd zijn verschillende andere publicaties op dit gebied verschenen, in het bijzonder van de hand van Brönsted en zijn medewerkers. Verscheidene ervan zullen in het volgende overzicht worden besproken.

²⁾ Sv. Arrhenius, Z. physik. Chem. 4, 226 (1889).

³⁾ Lapworth, J. Chem. Soc. 93, 2163, 2187 (1908).

⁴⁾ Zie o. a. Rice, J. Am. Chem. Soc. 45, 2808 (1923).

⁵⁾ Goldschmidt, Z. physik. Chem. 110, 251 (1924), waar hij verwijst naar zijn vroegere publicaties op dit gebied.

⁶⁾ De eerste studie op dit gebied is afkomstig van Blanksma, Rec. trav. chim. 21, 366 (1902); 22, 290 (1903).

⁷⁾ Voor een samenvattende studie vergelijk Snethlage, Z. physik. Chem. 85, 252 (1913).

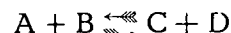
verband met de interpretatie van het z.n. „neutrale zouteffect“ op de katalyse is deze theorie van bijzondere beteekenis geweest; nu echter onze kennis der dissociatie van opgeloste electrolyten en de activiteit der ionen veel meer omvattend is geworden, is deze dualistische theorie niet langer in staat een quantitatief beeld van het reactieverloop te geven. Hieronder zullen we zien, dat de nieuwe (of gewijzigde) theorie van Brönsted ook een dualistisch karakter heeft en schijnbaar zelfs analoog aan de bovenstaande is. Evenwel is haar quantitatieve interpretatie zoo verschillend en brengt ze zooveel nieuwe gezichtspunten naar voren, dat we haar zonder aarzelen als een nieuwe theorie kunnen begroeten. Er zij uitdrukkelijk op gewezen, dat Brönsted zich niet met het wezen der katalyse zelf inlaat; doch alleen een beeld en een quantitatieve uitdrukking tracht te vinden voor de waargenomen verschijnselen in de zuur-base-katalyse.

Alvorens zijn theorie nader te beschouwen, moeten eerst zijn inzichten betreffende het z.n. primaire en secundaire zouteffect, welke van groote beteekenis voor de kinetika van alle reacties zijn, in het kort worden behandeld.

2. *Het primaire zouteffect. De kinetische activiteitsfactor.*

Reeds spoedig nadat Arrhenius zijn theorie voor de interpretatie der waterstofionenkatalyse had geformuleerd, ondervond men groote moeilijkheden, om den invloed der aanwezigheid van neutrale zouten op de katalyse in zijn gedachtengang te verklaren. Het effect van neutrale zouten op de snelheid van verschillende typen van reacties kan geheel verschillend zijn; soms vindt men, dat de reactiesnelheid lineair met het electrolytgehalte der oplossing verandert, in andere gevallen is de invloed vooral bij kleine ionensterkten veel geringer; de verandering der snelheid schijnt dan evenredig te zijn met den vierkants- of kubieken wortel der zoutconcentratie; m. a. w. men heeft dan een exponentieele functie. Bij nader onderzoek blijkt, dat het lineaire zouteffect typeerend is voor een reactie tusschen een ion en één of meer neutrale moleculen; terwijl het exponentieele effect altijd wordt gevonden wanneer twee of meer ionen met elkander reageeren.

Wanneer we nu de algemeene kinetische theorie eener bimoleculaire reactie beschouwen, dan wordt de snelheid h der omzetting



van links naar rechts volgens de klassieke opvattingen in een bepaald oplosmiddel aangegeven door:

$$h = k c_A c_B$$

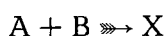
(c_A en c_B stellen de concentraties van C en B voor).

Het stoechiometrische reactieschema $A + B \rightleftharpoons C + D$ drukt echter geenszins uit, dat de reactie kinetisch dusdanig verloopt. Wanneer A en B met elkaar reageeren, vormen ze door botsing een *kritisch complex* (A, B), hetwelk oogenblikkelijk ontleedt onder vorming van C en D .⁸⁾

Wanneer we dus de kinetiek der genoemde bimoleculaire reactie bestudeeren, moeten we de

⁸⁾ Vergelijk Brönsted, Z. physik. Chem. 102, 169 (1922); 115, 337 (1922); N. Bjerrum, ibid. 108, 82 (1924); Christiansen, ibid. 113, 35 (1924).

vorming van dit kritische complex X op den voorgrond stellen:



Bij de beschouwing der reactiesnelheid moet de chemische potentiaal van alle componenten, welke zeer nauw met de corresponderende activiteiten samenhangt, in aanmerking worden genomen. Wanneer a de activiteit ($a = f \cdot c$; f is activiteitscoëfficiënt, c is concentratie) van een component is, dan wordt de snelheid h , waarmee A en B met elkaar reageren, beheerscht door de uitdrukking:

$$h = k_{ACB} \frac{f_A f_B}{f_X} \quad (1)$$

waarin f_A de activiteitscoëfficiënt van A, f_B die van B, en f_X die van het kritische complex X voorstelt.

De factor:

$$F = \frac{f_A f_B}{f_X} \quad (2)$$

wordt door Brönsted de *kinetische activiteitsfactor* genoemd. De bovengenoemde uitdrukking der reactiesnelheid is gebaseerd op de theorie, dat de waarschijnlijkheid met welke een molecuulair systeem van zijn normalen toestand in een toestand, welke door groote onwaarschijnlijkheid is gekarakteriseerd, overgaat bepaald wordt door de verhouding der activiteitscoëfficiënten in den normalen en onwaarschijnlijken toestand.

Door verschillende onderzoeken is aangetoond, dat de uitdrukking (1) streng geldig is voor verschillende typen van reacties. Wanneer we de vergelijking (1) nauwkeuriger beschouwen, is het mogelijk, om te voorspellen, of een zout een reactie zal versnellen of vertragen, en zelfs kunnen we voor verschillende typen van reacties het primaire zouteffect benaderd quantitatief berekenen.

In een vroegere mededeeling⁹⁾ is een overzicht gegeven van de theorie van Debye en Hückel over het verband tusschen de activiteitscoëfficiënt van een ion en de ionensterkte van het milieu. In zeer verdunde electrolytoplossingen wordt de activiteitscoëfficiënt f van een ion bepaald door de vergelijking:

$$-\log f = 0.5 z^2 \sqrt{\mu} \quad // \text{ of } f = 10^{-0.5 z^2 \sqrt{\mu}}$$

waarin z de waardigheid van het ion en μ de ionensterkte voorstelt. Voor een binair electrolyt is

$$\mu = \frac{c_K \cdot z_K^2 + c_A \cdot z_A^2}{2}$$

(c_K is de concentratie van het kation, z_K zijn valentie; c_A is de concentratie van het anion; z_A zijn valentie).

Wat is nu de waarde van de kinetische activiteitsfactor F (verg. 2) in een zeer verdunde electrolytoplossing? Het kritische complex X dat door botsing van A en B wordt gevormd, heeft natuurlijk een waardigheid, welke gelijk is aan de *algebraïsche* som der valenties van A en B; dus $z_X = z_A + z_B$. Uit het bovenstaande volgt, dat

$$F = \frac{f_A f_B}{f_X} = 10^{-0.5 z_A^2 \sqrt{\mu} - 0.5 z_B^2 \sqrt{\mu} + 0.5 (z_A + z_B)^2 \sqrt{\mu}} = 10^{z_A z_B \sqrt{\mu}} \quad (3)$$

Volgens verg. (1) en (3) is de reactiesnelheid h in een verdunde electrolytoplossing dus:

$$h = k_{ACB} \cdot 10^{z_A z_B \sqrt{\mu}} \quad (4)$$

In uiterst verdunde electrolytoplossingen, waar μ de waarde nul nadert, nadert h de klassieke uitdrukking

$$h = k_{ACB}$$

Wanneer we aannemen, dat de eenvoudige vergelijking van Debye en Hückel nog geldig is bij een ionensterkte van 0.1 (hier komen reeds afwijkingen voor), dan vinden we voor de snelheid der reactie tusschen twee eenwaardige kationen ($z_A = +1$, en $z_B = +1$) bij $\mu = 0.1$:

$$h = k_{ACB} 10^{\sqrt{0.1}} = 2 k_{ACB}$$

m. a. w. de reactie verloopt bij een ionale sterkte van 0.1 ongeveer twee maal zoo snel als bij een ionale sterkte 0. Indien A een éénwaardig kation en B een éénwaardig anion is ($z_A = +1$; $z_B = -1$) dan vinden we onder de genoemde omstandigheden, dat de reactie tweemaal *vertraagd* wordt. Daar de valentie van het ion zulk een grooten invloed op de activiteitscoëfficiënt heeft, kunnen we verwachten dat het kinetische zouteffect veel grooter zal zijn, wanneer A en B meerwaardige ionen voorstellen. Wanneer A en B b. v. tweewaardige kationen zijn, dan vindt men bij een ionale sterkte van 0.1:

$$h = k_{ACB} 10^{4 \sqrt{0.1}} = 19 k_{ACB}$$

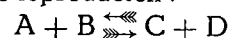
Ten gevolge van het kinetische zouteffect verloopt de reactie dus 19 maal sneller bij een ionensterkte van 0.1 dan bij een sterkte nul. Omgekeerd vinden we, dat de snelheid 19 maal kleiner is, wanneer A een tweewaardig kation en B een tweewaardig anion voorstelt.

Voor het geval $z_A = +3$ en $z_B = +3$ vinden we bij $\mu = 0.1$:

$$h = k_{ACB} 10^{9 \sqrt{0.1}} = 760 k_{ACB}$$

m. a. w. bij een ionensterkte van 0.1 verloopt de reactie 760 maal sneller dan bij een ionensterkte nul, of 760 maal langzamer, wanneer A een driewaardig kation en B een driewaardig anion is. De veranderingen der reactiesnelheid ten gevolge van het primaire zouteffect kunnen dus enorme afmetingen aannemen. De *numerieke* waarde van het kinetische zouteffect is onafhankelijk van het teken der ionenladingen.

Bij een kritische beschouwing van het bovenstaande kan men zich de vraag voorleggen, of de formuleering der evenwichtsconstante eener omkeerbare reactie niet verandert met het zoutgehalte, wanneer de nieuwere inzichten juist zijn. We weten, dat thermodynamisch de evenwichtsconstante wordt beheerscht door de verhouding van het product van de activiteiten der reagerende componenten tot dat der reactieproducten:



$$K = \frac{a_{AB}}{a_{CD}}$$

De snelheid h_1 der reactie van links naar rechts wordt gegeven door:

$$h_1 = k_1 c_{ACB} \frac{f_A f_B}{f_X}$$

⁹⁾ Kolthoff, Chem. Weekblad 27, 250 (1930); zie ook H. van Veldhuizen, ibid. 27, 486, 681 (1930).

Omgekeerd vinden we voor de snelheid h_2 der reactie van rechts naar links

$$h_2 = k_2 c_{CCD} \frac{f_C f_D}{f_Y}$$

In den evenwichtstoestand is $h_1 = h_2$ en

$$k_1 c_{ACB} \frac{f_A f_B}{f_X} = k_2 c_{CCD} \frac{f_C f_D}{f_Y}$$

of

$$\frac{k_1}{k_2} = K = \frac{c_{CCD} f_C f_D f_X}{c_{ACB} f_A f_B f_Y} = \frac{a_{CAD}}{a_{AAB}},$$

daar X en Y dezelfde kritische complexen voorstellen. De algemeene formuleering van de kinetica eener bimoleculaire reactie, welke hierboven is gegeven, is van groote algemeene beteekenis, omdat de studie van het kinetische zouteffect ons in staat stelt in ingewikkelde gevallen af te leiden, of het door de stoichiometrische reactie uitgedrukte mechanisme inderdaad via (A, B) plaats vindt, of dat intermediair andere producten worden gevormd (b.v. bij de reactie tusschen bichromaat en jodide).

Uitdrukkelijk zij er op gewezen, dat de quantitative uitdrukking (vergelijking 4) slechts benaderd geldig is en alleen in uiterst verdunde electrolytoplossingen mag worden toegepast.

In een vroegere mededeeling⁹⁾ is immers reeds vermeld, dat de eenvoudige uitdrukking van het verband tusschen den activiteitscoëfficiënt en de ionensterkte ($-\log f = 0.5 z^2 \sqrt{\mu}$) alleen in zeer verdunde electrolytoplossingen geldig is. Bij grotere ionale sterkten worden de verhoudingen veel ingewikkelder (vergelijk de geciteerde mededeeling⁹⁾). Empirisch is vastgesteld, dat de uitdrukking:

$$-\log f = \alpha z^2 \sqrt{\mu} - B\mu$$

over een uitgestrekt concentratiegebied kan worden toegepast. B stelt hier een factor voor, welke met den uitzoutingscoëfficiënt van niet-electrolyten kan worden vergeleken.

In de normale zuur-base-katalyse (of klassisch uitgedrukt de katalyse door waterstof- en hydroxylionen) is de component, welke omzetting door zuren of basen (of door beiden) katalytisch wordt versneld, gewoonlijk een neutraal molecuul (rietsuiker, glukose; een ester etc.). Oefenen nu de (gehydrateerde) waterstofionen het katalitisch effect uit, dan is de kinetische activiteitscoëfficiënt F:

$$F = \frac{f_A f_{H^+}}{f_{X^+}}$$

f_{X^+} is de activiteitscoëfficiënt van het kritische complex, dat dezelfde valentie heeft als het waterstofion, daar A een neutraal molecuul voorstelt. In zeer verdunde electrolytoplossingen kan men nu aannemen, dat f_A gelijk aan 1 is, terwijl de activiteitscoëfficiënt der waterstofionen gelijk aan dien van het kritische complex is:

In dit geval vindt men voor de reactiesnelheid:

$$h = k c_{ACH^+},$$

m. a. w. onder de genoemde omstandigheden is de reactiesnelheid evenredig met de concentratie der waterstofionen en niet met de waterstofionenactiviteit. Bij grotere ionensterkte treden echter afwijkingen op; in de eerste plaats omdat de neutrale zouten een invloed op de activiteit der neutrale moleculen uitoefenen (uitzoutingseffect). Gewoonlijk neemt de

activiteitscoëfficiënt met het electrolytgehalte toe, ofschoon ook het omgekeerde effect is waargenomen; quantitatief wordt het uitzoutingseffect tot uitdrukking gebracht door de vergelijking:

$$\log f_A = \beta_A \mu,$$

terwijl voor den activiteitscoëfficiënt der waterstofionen de volgende betrekking geldt:

$$-\log f_H = \alpha \sqrt{\mu} + \beta_H \mu,$$

waarin α een constante voor alle ionen is, doch de factor β_H specifiek voor ieder ion is en verandert met den aard der aanwezige electrolyten. Bij grotere ionale sterkte vinden we dan, dat:

$$-\log \frac{f_A f_{H^+}}{f_{X^+}} = (\beta_H - \beta_X - \beta_A) \mu$$

$$\text{of } h = k c_{ACB} 10^{(\beta_H - \beta_X - \beta_A) \mu} \quad (5)$$

en in relatief verdunde oplossingen, waarin de kinetische activiteitscoëfficiënt niet te veel van 1 afwijkt, benaderd:

$$h = k c_{ACB} [1 - (\beta_H - \beta_X - \beta_A) \mu] \quad (6)$$

Volgens de laatste vergelijking (6) is er dus een lineair zouteffect, zooals ook herhaaldelijk bij de waterstofionenkatalyse is waargenomen. Gewoonlijk vindt men in het laatste geval een positief zouteffect, omdat β_H als regel kleiner is dan de corresponderende coëfficiënt van andere ionen (hier f_X), en de activiteitscoëfficiënt van niet-electrolyten meestal met het zoutgehalte toeneemt. Voor de hydroxylionenkatalyse gelden dezelfde algemeene gevolgtrekkingen als voor de waterstofionenkatalyse; voor de eerste heeft men echter dikwijls een negatief lineair zouteffect waargenomen.

In een recente mededeeling hebben J. N. Brönsted en C. Grove¹⁰⁾ aangetoond, dat de hydrolyse van dimethylacetaal en ethyleenacetaal door waterstofionen katalytisch wordt versneld en dat men zeer geschikt van deze reactie kan gebruik maken voor de quantitative bepaling der waterstofionenconcentratie (dilatometrisch gemeten; zie Brönsted en Wynne Jones¹¹⁾). De molaire snelheidsconstante (berekend voor een hydroxoniumconcentratie van 1 molair) der hydrolyse van dimethylacetaal is constant bij een waterstofionenconcentratie tusschen 0.001 en 0.005 n:

$$0.434 k_{H_3O^+} = 3.92 \quad (20^\circ)$$

terwijl voor de hydrolyse van ethyleenacetaal is gevonden:

$$0.434 k_{H_3O^+} = 0.180 \quad (20^\circ)$$

Wanneer de electrolytconcentratie groter is dan 0.005 n treedt een lineair zouteffect op:

$$0.434 k_{H_3C^+} = 0.180 + 0.19c \text{ (ethyleenacetaal).}$$

C stelt hier de concentratie van perchloorzuur voor, in oplossingen waarvan de hydrolyseconstante was bepaald.

Ook onderzochten Brönsted en Grove quantitatief den invloed van verschillende typen van neutrale zouten tot concentraties van 0.2 n. In alle gevallen werd een lineair zouteffect gevonden, hetwelk echter

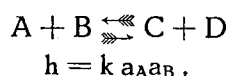
¹⁰⁾ J. N. Brönsted en C. Grove, J. Am. Chem. Soc. 52, 1394 (1930).

¹¹⁾ Brönsted en Wynne Jones, Trans. Faraday Soc. 25, 59 (1929).

zoowel van den aard van het kation als van het anion afhangt ($\text{ClO}_4^- > \text{Cl}^- > \text{NO}_3^- > \text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_3^-$).

De effecten zijn grooter dan die, welke bij de mutarotatie van glukose of de inversie van rietsuiker zijn gevonden. Als het mocht gelukken, reacties van neutrale moleculen te vinden, welke door waterstof-ionen katalytisch worden versneld en waarop het lineaire zouteffect verwaarloosbaar klein is, zouden we een ideale methode hebben, om waterstof-ionenconcentraties (niet activiteiten) bij willekeurige ionensterkte te bepalen.

Aan het slot van deze paragraaf willen we nog opmerken, dat Brönsted's interpretatie der reactiesnelheid geheel verschillend is van de zgn. *activiteits-theorie*. De laatste neemt aan, dat de reactiesnelheid evenredig is met de activiteit der reageerende ionen:



zonder de activiteit van het kritische complex in aanmerking te nemen. Wanneer A en B beiden éénwaardige ionen voorstellen, geeft deze theorie quantitatief dezelfde uitdrukking voor de reactiesnelheid als die van Brönsted; in andere gevallen is ze echter verschillend en is de quantitative interpretatie niet in overeenstemming met de feiten. Dit geldt in het bijzonder voor de waterstof-enhydroxylionenkatalyse.

3. Het secundaire zouteffect.

Terwijl het primaire zouteffect een algemeen voorkomend *kinetisch* verschijnsel is, dat te weeg gebracht wordt door een verandering der activiteiten van de reageerende componenten en het primaire onstabiele reactieproduct bij wijziging van het electrolytgehalte, is het secundaire zouteffect toe te schrijven aan een verandering van het *evenwicht* in een vloeistof onder invloed van electrolyten.

Bij zijn klassiek onderzoek over de inversiesnelheid van rietsuiker vond Sv. Arrhenius¹²⁾ reeds, dat deze veel meer gevoelig is voor de toevoeging van neutrale zouten, wanneer de katalysator een zwak zuur dan wanneer het zuur een sterke electrolyt is. Hieruit concludeerde hij, dat neutrale zouten de dissociatie van zwakke electrolyten bevorderen, welke interpretatie ook volgens de moderne opvattingen over de activiteit van ionen volkomen juist is. In een vroeger overzicht⁹⁾ is reeds besproken, dat bij de afleiding der reactieconstante volgens de wet der massawerking slechts dan een constante waarde wordt gevonden, wanneer men de activiteit der verschillende componenten en niet hun concentratie in rekening brengt. Zoo is bijv. de uitdrukking der ionisatieconstante K_a van een zuur constant bij verschillend electrolytgehalte.

$$K_a = \frac{a_{H^+} a_{A^-}}{a_{HA}} \dots \dots \dots (7)$$

Daar $a = f c$, kan men ook schrijven:

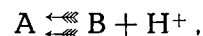
$$K_a = \frac{c_{H^+} c_{A^-}}{c_{HA}} \frac{f_H f_A}{f_{HA}} \dots \dots \dots (8)$$

In verdunde electrolytoplossingen kan f_{HA} gelijk aan 1 worden gesteld. In een 0.1 n oplossing van een sterk uni-univalente electrolyt zijn f_H en f_A ongeveer gelijk aan 0.7 tot 0.75. Derhalve is de disso-

ciatie van een zwak zuur bij een ionensterkte van 0.1 ongeveer 40% groter dan in een oplossing zonder electrolytoevoeging. Daar, zooals we in de vorige paragraaf hebben gezien, de reactiesnelheid der waterstofionenkatalyse hoofdzakelijk door de *concentratie der waterstofionen* (c_H) en niet door de corresponderende activiteit wordt beheerscht, zal een neutraal zout toegevoegd aan een zwak zuur de reactie versnellen. Deze invloed als gevolg der verandering van het *concentratie-evenwicht*, wordt door Brönsted het *secundaire zouteffect* genoemd. Wanneer we in plaats van een oplossing van het zwakke zuur in water een bufferoplossing van het zuur met zijn zout nemen, zal het secundaire zouteffect in de laatste bijna tweemaal groter zijn dan in een oplossing van het zuur alleen. Immers in de bufferoplossing is de concentratie van het anion (c_A) gefixeerd, omdat het in groote overmaat aanwezig is, en de verhouding $\frac{c_A}{c_{HA}}$ (vergelijking 8)

blijft dus onveranderd door de toevoeging van een neutraal zout. Maar dan zal c_H dus toenemen met de reciproke waarde van het product van f_H en f_A , daar K_a constant blijft. Voegt men aan den anderen kant bij de oplossing van een zwak zuur zooveel van een sterk zuur, dat de dissociatie van het eerste bijna volledig teruggedrongen is, dan verdwijnt het secundaire zouteffect.

In het boven gegeven voorbeeld is een zwak zuur beschouwd, dat zelf een neutraal molecuul is. Zooals we in het volgende hoofdstuk zullen zien, kan een zuur echter zoowel neutraal als negatief geladen (zuuranionen, zooals bioxalaat, biphosphaat etc.) als positief geladen (zuurkationen, zooals ammonium, aquoaluminium etc.) zijn. Stellen we daarom het dissociatie-evenwicht zeer algemeen voor door de vergelijking:



waarin A elk type van zuur kan voorstellen, dan is:

$$K_a = \frac{[c_B] [c_{H^+}]}{[c_A]} \frac{f_B f_{H^+}}{f_A} \dots \dots \dots (9)$$

B, hetwelk door afsplitsing van een proton uit A ontstaat, heeft natuurlijk een lading, welke één eenheid minder positief is dan die van A. Daar in zeer verdunde electrolytoplossing:

$$-\log f = 0.5 z^2 \sqrt{\mu}$$

is eenvoudig af te leiden, dat

$$\log \frac{f_B f_{H^+}}{f_A} = -(z_B^2 - z_A^2 + 1) 0.5 \sqrt{\mu} = z_B \sqrt{\mu} \quad (10)$$

$$\text{daar } z_A = z_B + 1$$

Uit (9) en (10) volgt, dat

$$\frac{c_{BCH^+}}{c_A} = K_a^{-z_B \sqrt{\mu}} \dots \dots \dots (11)$$

Deze vergelijking, welke quantitatief slechts voor zeer verdunde electrolytoplossingen geldt, geeft aan, hoe de dissociatie van het ladingstype van het zuur A afhangt. Is het zuur een ongeladen molecuul, dan is $z_B = -1$; en de dissociatie vermeerderd met stijgend electrolytgehalte der oplossing. Is het zuur een éénwaardig anion ($z_B = -2$), dan is de stijging der dissociatie met de ionensterkte veel groter dan in het eerste geval. Wanneer het zuur daarentegen

¹²⁾ Sv. Arrhenius, Z. physik. Chem. 31, 197 (1899).

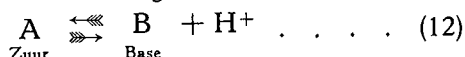
een éénwaardig kation is (NH_4^+), dan is $z_B = 0$, (NH_3) en de dissociatie is onafhankelijk van het electrolyt-gehalte der oplossing; is het zuur een tweewaardig kation (b.v. aquozinkion) dan vermindert de dissociatie met toenemende ionale sterkte. Afhankelijk dus van het ladingstype van zuur, dat voor de katalyse wordt gebruikt, kan men een positief (zuur is een ongedissocieerd molecuul, of een anion) een negatief (zuur is een meerwaardig kation) of geen (zuur is een éénwaardig kation) secundair zouteffect verwachten.

Voor de hydroxylionenkatalyse ($\text{B} \rightleftharpoons \text{A} + \text{OH}^-$) kan men vergelijkingen afleiden analoog aan die voor de waterstofionenkatalyse.

Zooals reeds herhaaldelijk is opgemerkt, gelden de quantitative uitdrukkingen slechts tot een geringe ionensterkte (μ is ongeveer 0.01). Bij grotere ionensterkte worden de uitdrukkingen veel ingewikkelder en spelen de aard der ionen een individuele rol.

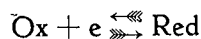
4. *Zuren en basen.* Vrijwel algemeen wordt een zuur gedefinieerd als een stof, welke in waterige oplossing waterstofionen afsplitst, terwijl een base in eenzelfde medium hydroxylionen in de oplossing zendt. Het is Brönsted¹³⁾ weer, die er op heeft gewezen, dat deze definitie gebrekkig en onvolledig is. Zijn nieuwere opvattingen zijn veel meer omvattend en van groote waarde voor de studie van de zuur- resp. base-functie van een stof onder verschillende omstandigheden en zooals we in een volgend hoofdstuk zullen zien voor de interpretatie der zuur-base-katalyse.

Volgens Brönsted's definitie is een zuur een individu (onverschillig van welk ladingstype), dat H-ionen (protonen) kan afsplitsen, terwijl een base zich met protonen vereenigt tot een zuur:



Volgens deze definitie vormt een zuur dus door afsplitsing van protonen een base; m. a. w. er wordt altijd een base gevormd, wanneer een stof als zuur fungeert, en er wordt een zuur gevormd, wanneer een stof als base fungeert.

A en B vormen dus een geconjugueerd systeem, vergelijkbaar met dat van een oxydatie-reductie-systeem:

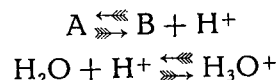


Een reductans is een stof, welke electronen kan afsplitsen, en een oxydans heeft de neiging electronen op te nemen. Daar electronen niet in vrijen toestand in een oplossing aanwezig kunnen zijn, kan een stof slechts dan reduceerend werken, wanneer er een andere stof (oxydans) aanwezig is, om de afgesplitste electronen op te nemen. Omgekeerd kan een stof slechts dan een oxydeerende werking uitoefenen, wanneer er een reductans aanwezig is voor de leverantie van electronen.

Vrije waterstofkernen (protonen) kunnen practisch gesproken evenmin als vrije electronen in een oplossing bestaan. Wil dus een stof zure eigenschappen ontwikkelen, dan moet er een base aanwezig zijn,

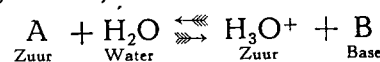
¹³⁾ Reeds in 1923 heeft Brönsted zijn bezwaren tegen de klassieke definitie aangevoerd (Rec. trav. chim. 42, 719 (1923)) en zijn veel algemeener opvattingen ontwikkeld. In latere publicaties heeft hij deze nader uitgewerkt en scherper geformuleerd; zie ook I. M. Kolthoff, Rec. trav. chim. 49, 407 (1930), waar enkele consequenties ervan zijn besproken.

om de protonen te kunnen opnemen. Als zoodanig kan nu het oplosmiddel zelf fungeeren. Een zuur opgelost in water levert geen protonen, doch gehydrateerde waterstofionen: (hydroxonium- of hydroniumionen):



Dit laatste evenwicht is quantitatief naar rechts verschoven. Men kan berekenen, dat in een oplossing van een sterk zuur in water de protonenconcentratie kleiner dan 10^{-130} n is¹⁴⁾; een getal dus, dat als concentratie beschouwd, een fictieve grootheid voorstelt. Wanneer we van de waterstofionenconcentratie eener waterige oplossing spreken, bedoelen we in het algemeen die der hydronium- of hydroxoniumionen. Analoog vindt men in een oplossing in ethylalkohol ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}^+$) ionen, welke men ethylhydroliumionen zou kunnen noemen; in aniline als oplosmiddel ($\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2\text{H}^+$) ionen, enz.; in de verschillende oplosmiddelen is het proton geassocieerd met het oplosmiddel aanwezig.

Volgens het bovenstaande is dus de dissociatie van een zuur in een oplosmiddel niet zoo eenvoudig, als men gewoonlijk voorstelt:



Het oplosmiddel (water) gedraagt zich als een base, en de laatste reactie is vergelijkbaar met wat men gewoonlijk noemt een neutralisatie of zoutvorming. Bevat de oplossing nog een stof, welke sterker basische functie heeft dan water, zooals ammonia, dan is er een concurrentie tusschen de beide basen om zich van het proton meester te maken. Quantitatief wordt het evenwicht behalve door de sterkte van het zuur HA beheerscht door de basensterkte van water, respectievelijk ammonia.

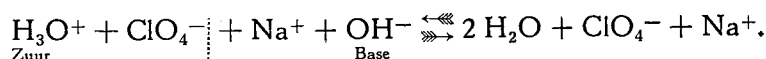
Dit blijkt nog duidelijker, wanneer men de hydrolyse van een kation beschouwt. Volgens de definitie van Brönsted is NH_4^+ een zuur, daar het de neiging heeft protonen af te splitsen:



In waterige oplossing onttrekt de base water protonen aan het zuur NH_4^+ :



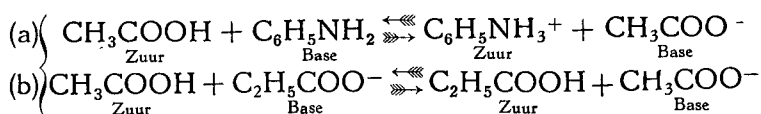
De definitie van een zuur, dat het met een base een zout vormt is dus misleidend, zelfs voor het eenvoudige geval, dat we een oplossing van een sterk zuur met een sterke base „neutraliseeren”:



Zoowel vóór als ná de „neutralisatie” zijn de perchloraat- en natriumionen in denzelfden toestand aanwezig, en het neutralisatieproces wordt alleen geregeld door de reactie tusschen de hydronium- en hydroxylionen.

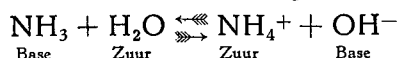
Om het verschil met de klassieke uitdrukkingen nog duidelijker te doen uitkomen, willen we de volgende reacties vergelijken:

¹⁴⁾ Verg. I. M. Kolthoff, Rec. trav. chim. 49, 407 (1930).



In geen der beide gevallen wordt bij de „neutralisatie” water gevormd; in het laatste geval zelfs geen „zout”. De zoutvorming is beperkt tot reacties, waar én zuur én base ongeladen zijn.

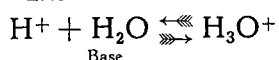
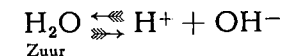
Het hydroxylion als base neemt een bijzondere plaats in; zoolang men in waterig milieu werkt kan men een stof als base blijven beschouwen wanneer ze hydroxylionen in de oplossing zendt. Wanneer men echter niet water, doch een ander oplosmiddel neemt, komt men in moeilijkheden met de klassieke definitie eener base. In 100% alcohol komen bijv. geen hydroxylionen voor, doch in plaats er van $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}^-$ -ionen. Toch gedraagt een stof als NH_3 in alcohol zich als een base, en onttrekt ze protonen aan het ethylalkoholmolecuul of andere aanwezige zuren. De moeilijkheden worden vermeden, wanneer men Brönsted's definitie aanvaardt. In waterig milieu onttrekt NH_3 protonen aan het water, dat nu dus als zuur fungeert:



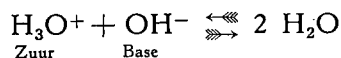
in alcohol:



Water en alcohol (en vele andere oplosmiddelen, zooals azijnzuur, vloeibare ammoniak, aniline, etc.) onderscheiden zich dus door hun amphotere eigenschappen; ze kunnen zoowel protonen opnemen als afsplitsen:



en het totale evenwicht wordt beheerscht door de reactie:

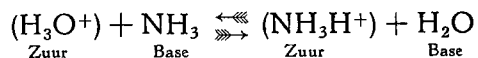


Verschillende consequenties van Brönsted's theorie zijn vroeger besproken; voor bijzonderheden zij de lezer naar die mededeeling¹⁴⁾ verwezen. Aan de vroegere beschouwingen willen we hier nog de beide volgende punten toevoegen:

Daar we de dissociatie van een zuur gewoonlijk in waterig milieu onderzoeken, wordt meestal over het hoofd gezien, dat de ionisatie is toe te schrijven aan het basisch karakter van het water

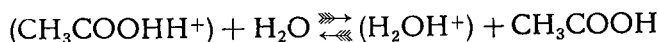
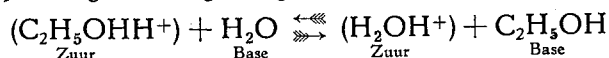


In het begin is het misschien vreemd, om van water als een base te spreken, ofschoon niemand er iets bijzonders in ziet om NH_3 als een base te betitelen. Qualitatief zijn water en ammoniak echter volkomen vergelijkbaar, de laatste is een sterkere base dan de eerste. Voegt men NH_3 bij een waterige oplossing van een zuur, dan maakt de ammoniak zich meester van een groot deel der protonen, welke in de oplossing aan de base water waren gebonden; m.a.w. de sterkere base NH_3 verdring de zwakkere base H_2O .



Voegt men water bij een oplossing van een zuur

in een oplosmiddel, dat minder sterk basisch karakter dan water heeft (bijv. ethylalkohol ijsazijn etc.), dan heeft de base water eenzelfde effect als ammoniak, wanneer het laatste bij een waterige zuur-oplossing wordt gevoegd:



Uit het verschil in basisch karakter tusschen water en ethylalkohol kan bijv. quantitatief worden verklaard, waarom de gevoeligheid van zuur-base-indicatoren in alcoholische oplossingen van sterke zuren zoo sterk verandert, wanneer sporen water bij de alcoholische oplossing worden gevoegd; deze kwestie zal binnenkort in een afzonderlijke publicatie nader worden behandeld.

Nog duidelijker blijkt de analogie tusschen water en ammoniak als basen, wanneer men hun gedrag met perchloorzuur onderzoekt. NH_3 vormt hiermee het „zout” NH_4ClO_4 ; water het „zout” (hydraat!) H_3OClO_4 (hydroniumperchloraat), dat in kristallijnen toestand volgens Volmer¹⁵⁾ dezelfde kristalstructuur heeft als ammoniumperchloraat.

Verder is de volgende opmerking nog van belang. Volgens de klassieke opvatting is het gedrag van een zuur of een base gekarakteriseerd door de dissociatie van waterstof- of hydroxylionen in *waterig milieu*. Daardoor hebben we ons er aan gewend, om slechts die stoffen als zuren en basen te beschouwen, welke de genoemde eigenschappen in waterige oplossing ontwikkelen; stoffen, welke zwakkere zure of basische eigenschappen dan water hebben, worden dus niet meer als zuren resp. basen beschouwd.

Eénwaardige alcoholen zijn veel zwakkere basen (en behalve methylalkohol zwakkere zuren) dan water; voegt men dus b.v. 1% alcohol bij een waterige oplossing van een zuur, dan zal het zuur-base-evenwicht daardoor nauwelijks veranderen. Wordt aan den anderen kant alcohol gevoegd bij een oplossing van een zuur in een oplosmiddel, dat minder sterk basische eigenschappen dan alcohol heeft, dan zal het evenwicht qualitatief op dezelfde wijze veranderen als wanneer ammoniak bij een waterige oplossing van een zuur, of water bij een alcoholische oplossing van een zuur wordt gevoegd.

Op het oogenblik weten we quantitatief nog betrekkelijk weinig van het zuur en basisch karakter van verschillende oplosmiddelen; de homopolaire koolwaterstoffen zijn waarschijnlijk indifferent (zoodat zuren en basen in deze oplosmiddelen niet kunnen „dissocieeren”); met het invoeren van polaire groepen, zooals OH ; COOH , NH_2 etc. ontwikkelen zich de zure en basische eigenschappen. We zijn juist met een meer uitvoerige studie begonnen, om quantitatief het zuur en basisch karakter van verschillende oplosmiddelen nader te kunnen aangeven.

Voor de interpretatie van vele organisch-chemische reacties is het zuur-base-karakter der verschillende oplosmiddelen van groot belang. Oppervlakkig bekeken, schijnt het zuur-base-karakter ook een rol te spelen bij de vorming van moleculaire verbindingen tusschen organische stoffen. Zeer dikwijls vindt men toch, dat stoffen met zeer zwak

¹⁵⁾ Volmer, Ann. 440, 200 (1924).

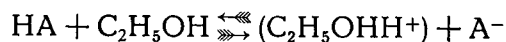
basisch karakter (b.v. antipyrine, ureum etc.) de neiging hebben verbindingen te vormen met stoffen met zwak zure eigenschappen (bv. phenolen, barbituurderivaten); bij afwezigheid van het amphotere water kunnen de stoffen in de smelt hun zure en basische eigenschappen in veel sterkere mate ontwikkelen dan bij aanwezigheid van het oplosmiddel.

Natuurlijk kan men niet generalizeeren, dat alle moleculaire complexen als verbindingen van zwakke zuren met zwakke basen zijn te beschouwen; dipool-verbindingen kunnen niet worden uitgeschakeld.

De kwalitatieve beschouwingen krijgen meer algemeene beteekenis, wanneer ze kwantitatief tot uitdrukking kunnen worden gebracht. Dit is nu niet zoo eenvoudig. Zoolang men zich beperkt tot waterige oplossingen, kan men gerust de klassieke vergelijkingen der dissociatie- en hydrolyseconstanten blijven gebruiken. Moeilijker wordt het, wanneer men de eigenschappen van een zuur in verschillende oplosmiddelen vergelijkt. Veronderstel we hebben een zuur HA in water, respectievelijk in alcohol:



$$\frac{c_{\text{A}} \cdot c_{\text{H}_3\text{O}^+}}{c_{\text{HA}}} = K_{\text{diss. (W)}}$$

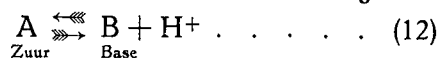


$$\frac{c_{\text{A}} \cdot c_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OHH}^+}}{c_{\text{HA}}} = K_{\text{diss. (Alk.)}}$$

$K_{\text{diss. (water)}}$ stelt de klassieke dissociatieconstante in water voor, $K_{\text{diss. (Alk.)}}$ die in alcohol. Feitelijk moesten we activiteiten in plaats van concentraties schrijven, om een constante waarde voor $K_{\text{diss.}}$ te vinden. Om verwarring tusschen de conventionele en de absolute activiteiten te voorkomen (vergelijk hieronder) schrijven we echter concentraties, welke in uiterst verdunde oplossingen gelijk aan de conventionele activiteiten worden.

Vergelijkt men nu de dissociatieconstante van een zuur in water en in alcohol, dan geeft de verhouding niet een juist beeld van de sterkte van het zuur in beide oplosmiddelen; het basisch karakter van het oplosmiddel speelt immers een rol. In waterig milieu worden H_3O^+ -ionen, in alcohol $\text{C}_2\text{H}_5\text{OHH}^+$ -ionen gevormd. Des te sterker basisch karakter het oplosmiddel heeft, des te sterker is de „dissociatie”. In vloeibare ammoniak gedraagt mierenzuur zich bijv. als een zeer sterk zuur, in water als een matig zwak zuur, in alcohol of ijsazijn als een zeer zwak zuur, ten minste indien we de waarde der dissociatieconstante als een maatstaf van de sterkte van het zuur beschouwen.

Keeren we nu tot Brönsted's definitie terug:



Volgens deze vergelijking is:

$$\frac{c_{\text{B}}}{c_{\text{A}}} a_{\text{H}^+} = K_{\text{Zuur}} \quad (13)$$

K_{Zuur} wordt door Brönsted de *aciditeitsconstante* genoemd. Op het eerste gezicht lijkt het willekeurig, om B en A in concentraties en de protonenfunctie in de activiteit uit te drukken. Men komt echter zoo tot een praktisch bruikbare grootheid der aciditeitsconstante, welke in verschillende oplosmiddelen vergelijkbaar is. (Het ware beter, om inplaats van c_{B} en c_{A} de conventionele activiteiten

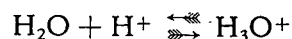
te schrijven; daar er echter nog geen algemeene terminologie is gegeven, willen we c_{B} en c_{A} beschouwen als de concentraties bij een conventioneelen activiteitscoëfficiënt 1).

Men kan nu als bezwaar aanvoeren, dat we de protonenactiviteit a_{H} in een oplossing niet kennen, en dat ze — zooals we in een vorig hoofdstuk hebben gezien — zoo klein is, dat haar grootte geen practischen zin heeft. Dit is inderdaad juist; maar toch kunnen we de verhouding der protonenactiviteiten in verschillende oplosmiddelen met elkaar vergelijken en dan *willekeurig* in een bepaald oplosmiddel (water is hiervoor natuurlijk aangewezen) de activiteit der protonen gelijk stellen aan die der gesolvateerde waterstofionen (H_3O^+ in water). Men weet dan wel is waar niets van de ware grootte der protonenactiviteit, maar voor alle gevallen is dezelfde evenredigheidsfactor ingevoerd. Men kan nu de vraag stellen, hoe we de protonenactiviteit in verschillende oplosmiddelen kunnen vergelijken. Dit kan geschieden door het meten van de potentiaal der waterstofelectrode. De laatste wordt toch in eerste instantie beheerscht door de volgende reacties:



$$E_{\text{H}} = \frac{RT}{F} \ln \frac{K_{\text{P}_{\text{H}_2}}}{a_{\text{H}^+}} \quad (14)$$

Bij denzelfden waterstofdruk in verschillende oplosmiddelen hangt de potentiaal dus van de protonenactiviteit af. Vergelijken we nu een 0.01 n oplossing van een sterk zuur in water en in alcohol, dan is het zuur in beide oplosmiddelen volledig „geïoniseerd”. Plaast men in beide oplossingen een waterstofelectrode (we verwaarloozen de grensvlakpotentiaal), dan zal de zoo gevormde cel een E. M. K. hebben, omdat de protonenactiviteit in alcohol grooter is (ongeveer 500 maal) dan in water. De E. M. K. der bovengenoemde cel wordt nl. bepaald door de verhouding van het basisch karakter van water en van alcohol.



Volgens Brönsted's terminologie is dan:

$$\frac{c_{\text{H}_3\text{O}^+}}{c_{\text{H}_2\text{O}}} \frac{1}{a_{\text{H}^+}} = K_{\text{Bas. water}} \quad (15)$$

$K_{\text{Bas. water}}$ is de basiciteitsconstante van water. Daar de activiteit van water in verdunde oplossingen als constant te beschouwen is, kan men schrijven:

$$c_{\text{H}_3\text{O}^+} \cdot \frac{1}{a_{\text{H}^+}} = K_{\text{conv. Bas. water}} \quad (16)$$

$K_{\text{conv. Bas. water}}$ is de conventionele basiciteitsconstante van water.

Op dezelfde wijze vinden we voor alcohol:

$$\frac{c_{(\text{C}_2\text{H}_5\text{OHH}^+)}}{c_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}}} \frac{1}{a_{\text{H}^+}} = K_{\text{Bas. alcohol}} \quad \text{en} \quad (17)$$

$$c_{(\text{C}_2\text{H}_5\text{OHH}^+)} \frac{1}{a_{\text{H}^+}} = K_{\text{conv. Bas. alcohol}} \quad (18)$$

Wanneer we nu de potentiaal der waterstofelectrode in water $E_{\text{H(W.)}}$ tegen die in alcohol ($E_{\text{H(A.)}}$) weten, dan volgt uit vergelijking (14), dat de E. M. F.:

$$\begin{aligned} \text{E.M.F.} &= E_{\text{H(W)}} - E_{\text{H(A)}} = \frac{RT}{F} \ln \frac{K_{\text{P}_{\text{H}_2}}}{a_{\text{H}^+(\text{W})}} - \\ &- \frac{F}{RT} \ln \frac{K_{\text{P}_{\text{H}_2}}}{a_{\text{H}^+(\text{A})}} = \frac{F}{RT} \ln \frac{a_{\text{H}^+(\text{A})}}{a_{\text{H}^+(\text{W})}}. \quad (19) \end{aligned}$$

In het hierboven gegeven voorbeeld is
 $c_{\text{H}_3\text{O}^+} = c_{(\text{C}_2\text{H}_5\text{OHH}^+)} = 0.01$.

Uit de vergelijkingen (16), (18) en (19) volgt dan direct, dat

$$\begin{aligned} \text{E. M. F.} &= \frac{RT}{F} \ln \frac{c_{(\text{C}_2\text{H}_5\text{OHH}^+)}}{c_{(\text{H}_2\text{OH}^+)}} \cdot \frac{K_{\text{conv. Bas. water}}}{K_{\text{conv. Bas. alkohol}}} = \\ &= \frac{RT}{F} \ln \frac{K_{\text{conv. Bas. water}}}{K_{\text{conv. Bas. alkohol}}} \quad (20) \end{aligned}$$

Het lijkt dus zeer eenvoudig, om de verhouding der conventionele basiciteitsconstanten van oplosmiddelen langs potentiometrischen weg met de waterstofelectrode te bepalen. Practisch doet zich echter de groote moeilijkheid voor, dat aan het grensvlak tusschen de beide oplosmiddelen een grensvlakpotentiaal optreedt, welke onder omstandigheden vrij groot kan zijn.

Terugkomende op verg. (13) maakt het een vrij willekeurigen indruk, om de protonenfunctie in de (absolute) activiteit en die van B en A in de concentratie uit te drukken.

De moeilijkheid is hierin gelegen, dat de gewone activiteitsschaal een conventionele is (vergelijk Kolthoff ⁹⁾ ¹⁴⁾.

In zeer verdunde oplossingen is de concentratie *evenredig* met de activiteit; deze evenredigheidsfactor is niet bekend en wordt bepaald door de interactie tusschen oplosmiddel en het opgeloste individu; *conventioneel* wordt de factor gelijk aan 1 gesteld. Wanneer men b.v. een 0.1 molaire oplossing van suiker in water heeft, wordt $a_{\text{suiker}} = 0.1$ gesteld; in een oplossing van dezelfde concentratie in alkohol is $a_{\text{suiker}} = 0.1$. De *absolute* activiteiten zijn echter geheel verschillend, ten gevolge der verandering van de evenredigheidsfactor. In verschillende gevallen kan men uit experimentele gegevens de verhouding der *ware* activiteit van ionen en neutrale moleculen in verschillende oplosmiddelen benaderd afleiden. Zelfs al kenden we de verhouding der *ware* en conventionele activiteiten in verschillende oplosmiddelen zeer nauwkeurig, dan zou de moeilijkheid nog niet opgelost zijn voor het geval we verschillende zuren in een zelfde oplosmiddel (b.v. water) vergelijken. Wanneer we b.v. azijnzuur en benzoëzuur in waterige oplossing met elkaar vergelijken, weten we niets omtrent de verhouding der *ware* activiteiten van het acetaat- en benzoaation, en van het ongedissocieerde azijnzuur en benzoëzuur. Uit het bovenstaande volgt, dat de constante K_{act} in de uitdrukking:

$$\frac{[aB][a_{\text{H}^+}]}{[aA]} = K_{\text{act.}} = \frac{c_B}{c_A} \cdot a_{\text{H}^+} \frac{f_B}{f_A} = K_{\text{Zuur}} \frac{f_B}{f_A} \quad (21)$$

waarin $[aB]$, a_{H^+} , $[aA]$ de *ware* activiteiten, en f_B en f_A de *ware* activiteitscoëfficiënten voorstellen, thermodynamisch een constante is, welke onafhankelijk is van den aard van het oplosmiddel en de ionensterkte. Maar daar we het verband tusschen *ware* en conventionele activiteit niet kennen, kan de bovengenoemde uitdrukking (21) voor practische doeleinden geen algemeene toepassing vinden. Ge-

bruikt men daarentegen de aciditeitsconstante K_{Zuur} en de basiciteitsconstante K_{Base} :

$$\frac{c_B}{c_A} a_{\text{H}^+} = K_{\text{Zuur}} \quad (13)$$

$$\frac{c_A}{c_B} \cdot \frac{1}{a_{\text{H}^+}} = K_{\text{Base}} \quad (22)$$

dan kan men de constante van een bepaald zuur in verschillende oplosmiddelen, of de constante van verschillende zuren in één bepaald oplosmiddel met elkaar vergelijken, omdat c_B en c_A reële grootheden zijn.

De aciditeitsconstante K_{Zuur} en de basiciteitsconstante K_{Base} veranderen, wanneer men van een bepaald oplosmiddel naar een ander overgaat, omdat de *ware* activiteiten van B en A van de aard van het oplosmiddel afhankelijk zijn (zie verg. 21). Dit effect van het milieu wordt voor een groot deel door de diëlectriciteitsconstante beheerscht. Wanneer men van een oplosmiddel met grootere naar één met kleinere diëlectriciteitsconstante overgaat, kan men verwachten, dat de *ware* activiteitsconstante (f_B en f_A in verg. 21) des te meer toeneemt, naarmate de lading van het ion grooter is.

Wanneer we aannemen, dat de *ware* activiteitscoëfficiënt van een neutraal molecuul door verandering van oplosmiddel niet wordt gewijzigd (Brönsted maakt deze veronderstelling in de quantitative berekening van het milieu effect, wat echter een veel te grove benadering is; in het algemeen kunnen we alleen dit zeggen, dat de verandering der *ware* activiteit van neutrale moleculen kleiner zal zijn dan voor ionen), dan kunnen we de richting aangeven, in welke de aciditeitsconstante van verschillende typen van zuren verandert, wanneer we van water naar een oplosmiddel met kleine diëlectriciteitsconstante overgaan. In de volgende tabel beteekent + een vermeerdering, - een vermindering der aciditeitsconstante. Voor de afleiding zie verg. (21):

Ladingstype zuur	Base	f_A	f_B	$\frac{f_A}{f_B}$	K_{Zuur}
A-	B=	+	++	-	-
A°	B-	0(?)	+	-	-
A+	B	+	0(?)	+	+
A++	B+	++	+	+	+

De aciditeitsconstante van electrisch neutrale zuren (HA) of van zuuranionen (HA^- ; $\text{HA} = \text{etc.}$) vermindert dus, wanneer we van water tot alkohol als oplosmiddel overgaan, daarentegen neemt ze toe voor kationen zuren (NH_4^+ ; kinine⁺⁺).

Deze regel wordt door de ervaring bevestigd. Brönsted heeft getracht het effect quantitatief af te leiden, door te berekenen hoe de electrische energie van een deeltje door een wijziging der diëlectriciteitsconstante verandert.

Het resultaat der berekeningen is niet in overeenstemming met de ervaring, wat ook niet te verwachten is, daar een specifieke interactie tusschen opgeloste stof (hetzij neutrale moleculen of ionen) zeker in aanmerking moet worden genomen. Qualitatief is echter eenvoudig in te zien, dat de in de laatste tabel weergegeven veranderingen der aciditeitsconstante door de diëlectriciteitsconstante worden beheerscht. Wanneer men bijv. de dissociatie van een electrisch neutraal zuur:



beschouwt, dan zal door vermindering der diëlectriciteitsconstante de aantrekking tusschen de positieve en negatieve ionen veel grooter worden en de dissociatie dus afnemen. Hetzelfde geldt voor de ionisatie van zuuranionen.

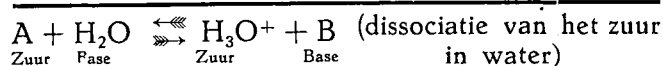
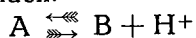
Voor een zuurkation, zooals het aquoaluminiumion:



zal de dissociatie bij afnemende diëlectriciteitsconstante toenemen, omdat het driewaardige kation het waterstofion meer zal afstooten.

In een afzonderlijke publicatie hoop ik binnenkort de quantitative veranderingen der aciditeitsconstanten te behandelen, wanneer men van water naar alcohol overgaat.

Hier zij er alleen nadrukkelijk op gewezen, dat men de aciditeitsconstante vooral niet moet verwarren met de klassieke dissociatie- of ionisatieconstante. Het verband tusschen beide is eenvoudig af te leiden.



Uit de vergelijkingen:

$$CH_3O^+ \cdot \frac{1}{a_{H^+}} = K_{\text{conv. Base water}} \quad (16)$$

$$\text{en } \frac{c_B}{c_A} a_{H^+} = K_{\text{Zuur}} \quad (13)$$

vinden we dat de dissociatieconstante $K_{\text{Diss.}}$ van een zuur in water is:

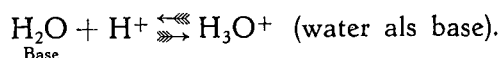
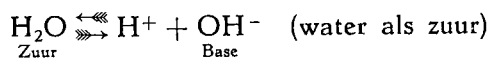
$$K_{\text{diss.}} = \frac{c_{H_3O^+} \cdot c_B}{c_A} = K_{\text{Zuur}} \cdot K_{\text{conv. Base water}} \quad (23)$$

De dissociatieconstante is dus gelijk aan het product der aciditeitsconstante van het zuur en de conventionele basiciteitsconstante van water. Evenzoo vinden we, dat de dissociatieconstante van een zuur in alcohol is.

$$K_{\text{diss.}} = K_{\text{Zuur (Alk.)}} K_{\text{conv. Base alcohol}} \quad (24)$$

Wanneer we willekeurig de conventionele basiciteitsconstante van water gelijk aan 1 stellen (dus dan wordt in water als oplosmiddel $K_{\text{diss.}} = K_{\text{Zuur}}$) dan vinden we voor alle zuren, dat de dissociatieconstante in alcohol als oplosmiddel ongeveer 500 maal kleiner is dan $K_{\text{Zuur (Alk.)}}$, daar alcohol als base ongeveer 500 maal zwakker is dan water.

Ten slotte nog enkel woorden over de zuur-base-eigenschappen van het oplosmiddel zelf. Water heeft een amphotere karakter, en gedraagt zich dus als een zuur en als een base:

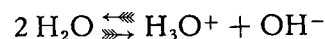


Volgens het besprokene is nu:

$$K_{\text{conv. Base water}} = c_{H_3O^+} \cdot \frac{1}{a_{H^+}} \quad (16)$$

$$K_{\text{conv. zuur water}} = c_{OH^-} \cdot a_{H^+} \quad (24)$$

De dissociatie van water wordt dus door deze beide constanten beheerscht:



en het is eenvoudig in te zien, dat

$$c_{H_3O^+} \cdot c_{OH^-} = K_W = K_{\text{conv. Base water}} K_{\text{conv. zuur water}} = 10^{-14} \quad (25^\circ).$$

Evenzoo vindt men in alcohol:

$$K_{\text{Alk}} = c_{(C_2H_5OHH^+)} \cdot c_{C_2H_5O^-} = K_{\text{conv. zuur alk.}} K_{\text{conv. base alk.}} = \pm 10^{-20} \quad (25^\circ).$$

Wanneer het oplosmiddel noch zure, noch basische eigenschappen heeft, blijven opgeloste zuren en basen volledig in den ongedissocieerden toestand. Ze kunnen eerst hun zure resp. basische eigenschappen ontwikkelen, wanneer men een base resp. een zuur aan de oplossing toevoegt. De verschijnselen, die men in dergelijke oplosmiddelen waarneemt, worden dan echter weer gecompliceerd door een sterke associatie van de oorspronkelijke en gevormde reactieproducten, ten gevolge van de kleine diëlectriciteitsconstante van het milieu.

Waarschijnlijk zal een studie van zuur-base-eigenschappen in gesmolten zouten van kationen zonder zure eigenschappen en anionen zonder basische eigenschappen interessante resultaten opleveren.

5. De zuur-base-katalyse volgens Brönsted.

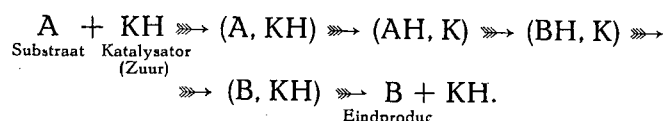
Voor de interpretatie der zuur-base-katalyse zijn Brönsted's opvattingen omtrent zuren en basen van overwegende betekenis. Uit het voorafgaande blijkt, dat opgeloste protonen alleen in gesolvateerden toestand voorkomen. In waterig milieu is de „waterstofionenkatalyse” dus aan de hydroniumionen H_3O^+ toe te schrijven. Deze gesolvateerde waterstofionen gedragen zich volgens de definitie van Brönsted als zuren; en het is priori niet in te zien, waarom nu speciaal het H_3O^+ -ion (of C_2H_5OHH ion etc.) zulk een specifiek katalytischen invloed zal uitoefenen. Waarom zou het ammoniumion, dat het proton gebonden aan NH_3 (in plaats van aan H_2O in het H_3O^+ -ion) voorstelt niet een analoog effect hebben?

Het is logisch te verwachten, dat alle stoffen met zuur karakter, onafhankelijk van hun ladingsteeken bij zullen dragen tot de zuur-katalyse en dat quantitatief het effect afhankelijk zal zijn van hun neiging, om het proton af te splitsen, welke functie weergegeven wordt door de grootte der aciditeitsconstante. Voor de base-katalyse kan men iets analoogs verwachten. Het is niet logisch alleen een katalytisch effect aan hydroxylionen toe te schrijven; veeleer zullen alle basen een dergelijken invloed uitoefenen. Quantitatief is de werking afhankelijk van hun neiging om protonen op te nemen (basiciteitsconstante).

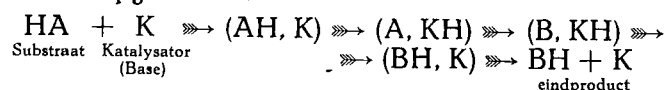
In de dualistische theorie der katalyse (zie § 1) schreef men behalve aan de waterstofionen ook een katalytisch effect toe aan de ongedissocieerde moleculen der zuren, en beschouwde men beide soorten van katalyse als te behooren tot verschillende typen. Dit dualisme verdwijnt in Brönsted's theorie; alle stoffen, welke protonen kunnen afsplitsen, zullen bijdragen tot de zuur-katalyse, en de „waterstofionenkatalyse” is slechts een speciaal voorbeeld ervan. Verder is de interpretatie der feiten volgens Brönsted's theorie zoo verschillend van die der dualistische, dat er slechts schijnbaar eenige analogie tusschen beide bestaat.

De eerste voorwaarde, waaraan bij de katalyse moet worden voldaan is, dat de moleculen of ionen van den katalysator met die van het substraat bij botsing nieuwe molecuul-komplexen kunnen vormen, vergelijkbaar met de kritische complexen in § 2. Wanneer de katalysator een zuur is, is het voor de hand liggend te verwachten, dat bij de botsing een proton van den katalysator op het substraat overgaat; het substraat moet dus basische eigenschappen hebben.

De binding der waterstofkernen in moleculen van hoog energie-gehalte zou dan een ontwrichting van de structuur van het substraatmolecuul ten gevolge hebben, zoodat na de vorming van het kritische complex het laatste in een stabiel eindproduct overgaat. Het mechanisme dezer zuur-katalyse volgens Brönsted kan men door het volgende schema voorstellen:



Op analoge wijze kan men bij de base-katalyse voorstellen, dat een proton van het substraat (dat hier dus zure eigenschappen moet hebben) bij botsing met den katalysator door de laatste tijdelijk wordt opgenomen:



Het kan niet worden ontkend, dat de bovenstaande beelden eenigszins vaag zijn; meer quantitief werk zal moeten worden verricht alvorens men iets definitiefs kan zeggen over de vorming der tusschenproducten. Het ontwikkelde mechanisme brengt echter dit nieuwe punt naar voren, dat het substraat basische eigenschappen moet bezitten bij de zuurkatalyse, en zure eigenschappen bij de base-katalyse. Zooals in de vorige paragraaf is besproken, is het moeilijk steeds aan te geven, of een stof zuur of basisch karakter heeft, omdat de zure of basische eigenschappen door het oplosmiddel gemaskeerd kunnen worden.

Een belangrijke vraag is nu: op welke wijze hangt het katalytisch effect van de sterkte van het zuur respectievelijk de base af? In eerste instantie zou men willen concluderen, dat de neiging, om een proton af te splitsen of op te nemen, evenredig is met de aciditeitsconstante of de klassieke dissociatieconstante van het zuur en de base. De snelheid der katalytische reactie k_a zou dan voorgesteld worden door:

$$k_a = G K_{\text{diss.}},$$

waarin G een constante is, afhankelijk van temperatuur, druk, milieu en substraat. Zulk een eenvoudig verband bestaat er echter niet. Men kan nauwelijks verwachten, dat de waarschijnlijkheid, met welke een proton wordt afgesplitst om met het substraat het kritisch complex te vormen, evenredig is met de sterkte van het zuur; veeleer zal ze afhankelijk zijn van de snelheid, waarmee het zuur dissocieert, m. a. w. van de snelheid, met welke het met het oplosmiddel reageert onder vorming van hydroniumionen en de corresponderende base. De „dissociatie” is een omkeerbare reactie:



Wanneer we de reactie van links naar rechts conventioneel (doch willekeurig) een dissociatie, en die van rechts naar links een associatie noemen, met corresponderende snelheden $k_{\text{diss.}}$ en $k_{\text{assoc.}}$, dan is volgens de wet der massawerking in den evenwichtstoestand:

$$K_{\text{diss.}} = \frac{k_{\text{diss.}}}{k_{\text{assoc.}}} \quad (25)$$

Bij dezelfde waarden van $K_{\text{Diss.}}$ kunnen $k_{\text{diss.}}$ en $k_{\text{assoc.}}$ dus geheel verschillend zijn. Daar de katalyse en de „dissociatie” zulk een analoog karakter hebben, kan men verwachten, dat de snelheid der katalytische reactie evenredig met $k_{\text{diss.}}$ en niet met $K_{\text{diss.}}$ zal zijn. De absolute waarden van $k_{\text{diss.}}$ voor verschillende zuren zijn niet bekend, en het is moeilijk dezen te meten, omdat de snelheid der dissociatie zoo groot is. Evenwel kan men langs theoretischen weg toch wel enkele voorspellingen maken. Volgens verg. (25) verandert de dissociatieconstante gelijktijdig met $k_{\text{diss.}}$ en $k_{\text{assoc.}}$. Wanneer we nu zuren, welke tot hetzelfde type behooren, beschouwen, is de eenvoudigste onderstelling deze, dat wanneer van het eene zuur $k_{\text{diss.}}$ grooter is dan $k_{\text{diss.}}$ van het andere zuur omgekeerd $k_{\text{assoc.}}$ van het eerste zuur kleiner zal zijn dan de corresponderende constante van het tweede zuur; m. a. w.: de verhouding der dissociatieconstanten ($K_{\text{diss.}}$) der beide zuren is grooter dan die der corresponderende $k_{\text{diss.}}$. Volgens deze opvatting is $k_{\text{diss.}}$ een exponentieele functie van $K_{\text{diss.}}$:

$$k_{\text{diss.}} = A K_{\text{diss.}}^x \quad (26)$$

A is een constante; x is onbekend, doch we kunnen verwachten, dat x een eenvoudige functie van $K_{\text{diss.}}$ is voor zuren van hetzelfde type.

We vinden dan, dat de snelheid der katalytische reactie k_a is:

$$k_a = G' K_{\text{diss.}}^x \quad (27)$$

Uit het bovenstaande is ook eenvoudig af te leiden, dat

$$k_{\text{assoc.}} = G'' K_{\text{diss.}}^{1-x} \quad (28)$$

(B is de base corresponderend met het zuur A) en de snelheid der base-katalyse k_b is:

$$k_b = G''' K_{\text{diss.}}^{1-x} \quad (29)$$

Uit deze afleidingen volgt in de eerste plaats, dat de waarde van x onafhankelijk is van den aard van het substraat. Verder kunnen we een verband afleiden tusschen de katalyse door een geconjugeerd zuur-base-systeem. Wanneer x bij de zuur-katalyse van 0 tot 1 toeneemt, dan zal ook de gevoeligheid der katalyse voor veranderingen in $K_{\text{diss.}}$ geleidelijk van 0 tot 1 toenemen, terwijl omgekeerd die der geconjugeerde base bij de base-katalyse van 1 tot 0 zal afnemen. Wanneer x gelijk aan 0 is, verandert de katalyseconstante niet met de sterkte van het zuur; is x gelijk aan 1 dan is de katalytische snelheid evenredig met de dissociatieconstante van het zuur.

Bij een volledige quantitative uitwerking der theorie moeten ook nog enkele statistische factoren in acht worden genomen.

De sterkte van een zuur hangt niet alleen van de stevigheid, met welke een proton wordt vastgehouden af, maar ook van het aantal ionizeerbare protonen in het zuur (p) en het aantal plaatsen in de geconjugeerde base, waar het proton wordt op-

genomen (q). In het phenol-phenolaatsysteem is $p = q = 1$. Beschouwen we daarentegen de eerste stap der dissociatie van hydrochinon, dan is $p = 2$ en $q = 1$; in de tweede dissociatiestap is $p = 1$ en $q = 2$. Wanneer we nu phenol met hydrochinon vergelijken en aannemen, dat het proton in beide moleculen even sterk wordt vastgehouden, dan is

$$\text{volgens Brönsted: } K_{\text{diss. hydroch.}} = \frac{p}{q} K_{\text{diss. phenol}} =$$

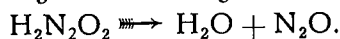
$2 K_{\text{diss. Phenol}}$. Het lijkt me, dat deze conclusie van Brönsted onjuist is; immers wanneer de kans om protonen af te splitsen in hydrochinon twee maal groter is dan in phenol, worden ook twee maal meer anionen gevormd en

$$K_{\text{diss. hydroch.}} = \left(\frac{p}{q}\right)^2 K_{\text{diss. phenol}} = 4 K_{\text{diss. phenol}}.$$

Evenwel zullen we Brönsted verder niet in zijn statistische beschouwingen volgen, daar verschillende (speculatieve) veronderstellingen moeten worden gemaakt over het aantal plaatsen, waar protonen kunnen worden afgesplitst resp. opgenomen.

Met enkele voorbeelden willen we ten slotte de vruchtbaarheid van Brönsted's theorie der zuur-base-katalyse demonstreeren.

Nitramide: Brönsted en Pedersen¹⁶⁾ en Brönsted en Duus¹⁷⁾ vonden, dat nitramide langzaam in waterige oplossing ontleedt volgens de reactie:



Deze reactie wordt versneld door basen; zuren hebben geen invloed. Niet alleen hydroxylionen, doch alle stoffen met basisch karakter (definitie Brönsted!) hebben een katalytisch effect. Wanneer de oplossing voldoende zuur is, is het hydroxylioneneffect quantitatief teruggedrongen en alleen een „spontane ontleding” vindt plaats. Deze spontane ontleding is toe te schrijven aan de *basische eigenschappen van het oplosmiddel* ($\text{H}_2\text{O} + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+$). In een bufferoplossing van 0.01 molair azijnzuur en 0.01 molair natriumacetaat is de reactiesnelheid ongeveer 15 maal groter dan die der spontane ontleding. Dit effect is *evenredig* met de *acetaationenconcentratie*, en is dus een *base-katalyse* door het acetaat-ion. Andere basen, zooals de anionen van propionzuur, barnsteen- en phenylazijnzuur, benzoëzuur, mierenzuur, salicylzuur enz.) hebben kwalitatief eenzelfde invloed. Bovendien hebben ongedissocieerde basen, zooals aniline, *o*-, *m*- en *p*-chloranilinen, de toluïdinen een analoog effect. Quantitatief bleek nu het volgende verband te bestaan tusschen de snelheid der base-katalyse k_b en de dissociatieconstante der base:

$$K_{\text{diss. Base}} = \frac{[\text{A}]}{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{B}]}:$$

$$k_b = 6.2 \times 10^{-5} K_{\text{diss. Base}}^{0.83},$$

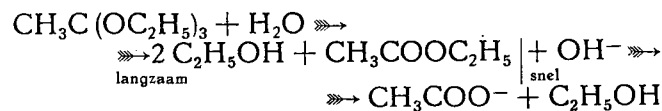
waarin $K_{\text{diss. Base}}$ de „dissociatieconstante” van een groote reeks organische anionen voorstelt (zie verg. 28); terwijl voor de cyclische aminen werd gevonden:

$$k_b = 1.7 \times 10^{-4} K_{\text{diss. Base}}^{0.75}.$$

De waarde van de exponent $(1-x)$ in $k_b = G'' K_{\text{diss. Base}}^{1-x}$ (verg. 28) is hier dus onafhankelijk van

de sterkte van de base in een bepaalde groep van stoffen (bijv. anionen der organische zuren), ofschoon de basensterkte in de groep zeer sterk uiteenloopt (van 2×10^{-6} tot 10^{-2} bij de anionen; van 7×10^{-6} tot 2×10^{-3} bij de cyclische aminen).

Terwijl bij het nitramide, dat zure doch geen basische eigenschappen bezit, alleen een base katalyse voorkomt, vonden Brönsted en W. F. K. Wynne Jones¹⁸⁾ in de hydrolyse van ethylorthoacetaat een reactie, welke door zuren, doch niet door basen katalytisch wordt vervuld:



Het ethylorthoacetaat heeft dus basische, maar geen zure eigenschappen. Ook hier vindt men een spontane hydrolyse plaats, ten gevolge van de *zure* eigenschappen van water. Behalve hydroniumionen (H_3O^+) oefenen ook andere zuren een katalytischen invloed uit en de totale katalytische snelheid k kan worden voorgesteld door:

$$k = k_0 + k_{\text{H}^+} \text{c}_{\text{H}^+} + k_{\text{a}} \text{c}_{\text{a}},$$

waarin k_0 de snelheid der spontane katalyse; k_{H} die der hydroniumionenkatalyse en k_{a} de katalytische snelheid der andere zuren voorstelt. Terloops zij opgemerkt, dat in al deze onderzoeken ook het primaire en secundaire zouteffect werd bestudeerd, en dat een goede overeenstemming met de theoretische postulaten, in hoofdstukken 2 en 3 afgeleid, werd gevonden.

Als laatste voorbeeld willen we nog de katalyse bij de mutarotatie van glucose vermelden. Ofschoon deze reactie door vele onderzoekers was bestudeerd, waren alle resultaten zoo verward, dat een interpretatie der waargenomen feiten niet mogelijk was. In een prachtig onderzoek hebben Brönsted en E. A. Guggenheim¹⁹⁾ de verschijnselen bij deze katalyse opgehelderd. Zoowel zuren als basen oefenen een katalytischen invloed op de mutarotatie van glucose uit; we kunnen hier dus van een *amphotere katalyse* spreken; het substraat heeft zoowel zure als basische eigenschappen. Het katalytisch effect der hydroxylionen is zoo groot, dat het effect van verschillende zuren en andere typen van basen het beste in zuur milieu kan worden bestudeerd. Bij 18° werd gevonden, dat de snelheid der katalytische reactie k is:

$$k = 0.00530 + 0.145 \text{c}_{\text{H}_3\text{O}^+} + k_{\text{BCB}} + k_{\text{ACA}}$$

spontane
ontleding

k_{B} is de snelheid der base-katalyse; k_{A} die der zuur-katalyse.

In de volgende tabel vindt men enkele waarden voor verschillende organische zuren (k_{A}) en hun anionen (k_{B}), welke door Brönsted en Guggenheim zijn gevonden. $K_{\text{diss.}}$ stelt de dissociatieconstante voor.

¹⁶⁾ Brönsted en Pedersen, Z. physik. Chem. 108, 185 (1924).

¹⁷⁾ Brönsted en Duus, Z. physik. Chem. 117, 299 (1925).

¹⁸⁾ Brönsted en Wynne Jones, Trans. Faraday Soc. 25, 59 (1929).

¹⁹⁾ Brönsted en Guggenheim, J. Am. Chem. Soc. 49, 2554 (1927).

Katalytische constanten van ongeladen zuren van éénwaardige base-anionen (18°).

Zuur.	K _{diss. zuur} × 10 ⁴	k _A × 10 ³	k _B × 10 ³
Trimethylazijnzuur	0.10	2.0	31.4
Propionzuur	0.14	2.1	28.1
Azijnzuur	0.18	2.4	26.5
Phenylazijnzuur	0.5	2.8	20.0
Benzoëzuur	0.6	—	15.2
o. Toluidinezuur	1.3	—	12.2
Glykolzuur	1.4	5.6	13.7
Mierenzuur	2.1	4.6	16.5
Amandelzuur	4.3	5.7	10.8
Salicylzuur	10	—	4.6
o. Chloorbenzoëzuur	13	—	6.4
Chloorazijnzuur	15	6.8	5.4
Cyaanazijnzuur	35	—	3.8

typen van een zuur en een base, en het is daarom niet te verwachten, dat alleen deze ionen bij de zuur-base-katalyse een rol spelen. Inderdaad is aangetoond, dat alle zuren en basen bijdragen tot de zuur- resp. base-katalyse. Quantitatief is hun invloed een exponentieele functie van de dissociatieconstante, wat theoretisch te verwachten is.

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

Katalytische constanten (18°).

Zuur	Base (gecorrigeerde base)	K _I diss. zuur	k _A	k _B
H ₃ O ⁺	H ₂ O	5.6 × 10	1.4 × 10 ⁻¹	9.5 × 10 ⁻⁵
H ₂ O	OH ⁻	1.1 × 10 ⁻¹⁶	9.5 × 10 ⁻⁵	6 × 10 ⁻³ (25°)
Amandelzuur	Amandelzuurion	4.3 × 10 ⁻⁴	6 × 10 ⁻³	1.1 × 10 ⁻²
Azijnzuur	Acetaat	1.8 × 10 ⁻⁵	2 × 10 ⁻³	2.7 × 10 ⁻²
Pyridiniumion	Pyridine	3.5 × 10 ⁻⁶	—	8.3 × 10 ⁻²
[Co(NH ₃) ₅ OH] ⁺⁺⁺	[Co(NH ₃) ₅ OH] ⁺⁺	1.6 × 10 ⁻⁶	—	7.8 × 10 ⁻¹
Ammoniumion	Ammonia	3.2 × 10 ⁻¹⁰	—	3.2 (25°)
HSO ₄ ⁻	SO ₄ ⁼	1.2 × 10 ⁻²	—	4 × 10 ⁻³

In bovenstaande tabel vindt men de katalytische constante van enkele andere typen van zuren en basen weergegeven.

Brönsted en Guggenheim vermelden niet, hoe ze de waarde van K_{H₃O⁺} en K_{H₂O} hebben afgeleid. Waarschijnlijk nemen ze conventioneel aan, dat

$$\frac{a_{H^+}}{a_{H_3O^+}} = 1;$$

dan is:

$$K_{H_3O^+} = \frac{a_{H^+} \cdot c_{H_2O}}{c_{H_3O^+}} = 1 \times 56 = 5.6 \times 10.$$

Analoog vindt men dan, dat:

$$K_{H_2O} = \frac{K_w}{c_{H_2O}} = \frac{5.6 \times 10^{-15}}{56} = 1.0 \times 10^{-16}.$$

Volgens de cijfers in de tabel heeft de ongedissocieerde base NH₃ een katalytisch effect, dat 2000 maal kleiner is dan dat der hydroxylionen en ongeveer 20 maal groter dan dat der hydroniumionen. Ook het tweewaardige pentaminohydroxycobaltcomplex (base) werkt sterker katalytisch dan het zure hydroniumion.

De groote verdiensten van Brönsted's theoretische beschouwingen, welke van groote practische betekenis blijken te zijn, kunnen als volgt worden samengevat:

1°. Het primaire zouteffect, dat bij elke reactiesnelheid een rol speelt is opgehelderd en quantitatief geïnterpreteerd.

2°. Het secundaire zouteffect, dat optreedt als gevolg van den invloed van een electrolyt op een dissociatie-evenwicht is quantitatief verklaard.

3°. Door de nieuwe definitie von zuren en basen zijn de waterstof- en hydroxylionen van hun unieke positie verdrongen. Beide ionen zijn slechts speciale

BOEKAANKONDIGINGEN.

667.0(008)

K. Th. Hegel, Textilchemische Erfindungen, Lief 6. Wittenberg, A. Ziemsen Verlag, 1930, 136 pp. RM. 10, bei Subskr. RM. 7.50.

Deze sinds de vorige aflevering reeds aanzienlijk uitgebreide octrooiverzameling onderging wederom een verbetering door toevoeging van een nieuwe klasse, nl. 29a: mechanische winning van kunstvezels.

Ook de inhoudsopgave werd overzichtelijker, evenals die van octrooibezitters en octrooinummers, wat de bruikbaarheid dezer uitgave verhoogt. H. W. Scheffers.

* * *

667.671 + 674.04(022)

Beitsen, kleuren en oppervlaktebehandeling van hout door C. P. van Hoek. Æ. E. Kluwer, Deventer, 4e druk., 150 pp., f 1.75, geb. f 2.50.

Een aardig, zeer duidelijk geschreven en betrouwbaar aandoend werkje (hoofdzakelijk receptenboek), dat echter voor de chemikus niet veel belang zal hebben.

J. Hoekstra.

* * *

667.6(022)

Couleurs et pigments par F. Margival, Gauthier—Villars, Paris, 1930, 191 pp., f 2.25.

Van de verschillende verfstoffen worden herkomst, fabricage en eigenschappen vrij uitvoerig beschreven. Hoewel het boekje geen vergelijking met de standaardwerken van Wagner, Zerr en Rübenkamp, Gardner e.d. kan doorstaan, biedt het in verhouding tot de kleine omvang toch zeer veel. Moderne kolloïdchemische en organies-theoretiese opvattingen over droge en aangemengde verf ontbreken echter geheel. Het is dan ook de vraag of de Nederlandse chemikus veel nieuws uit dit werkje zal kunnen putten, vooral ook daar literatuuropgaven zeer schaars voorkomen.

J. Hoekstra.

* * *

631.4(212/213)

Grundriss der tropischen und subtropischen Bodenkunde, für Pflanzler und Studierende, door Dr. P. Vageler, 217 pp., 15 × 21 cm, met illustraties, RM. 12.—

Door zijn werk in Afrika, Ned.-Indië en andere gebieden met warm klimaat is Vageler bij uitstek in staat, de bodemkundige vraagstukken in de tropen van breed standpunt te bekijken. Op de hem eigene, stimulerende — vaak tot tegenspraak opwekkende, maar nooit oninteressante — wijze bespreekt hij de verschillende factoren, die voor de vorming en eigenschappen der tropische gronden van belang zijn. Aan de gesteenten en mineralen, die het uitgangspunt vormen, wordt een ruime plaats (55 bladzijden) gegeven, maar ook aan de humusvorming, het klimaat, de verweering enz. wordt behoorlijke aandacht geschonken, terwijl tot slot de fysische en chemische gezichtspunten, die de keuze der cultuurgewassen moeten bepalen, besproken worden. Enkele originele foto's en een tweetal gekleurde platen van lateritische verweering verlichten den tekst. Een boek, dat voor den gemiddelden plantier misschien wel wat te vakkundig, voor den vakman echter zeer de aandacht waard is, al zal men den schrijver niet blindelings in al zijn opvattingen volgen.

O. de Vries.

* *

54(058)

Agenda Dunod 1931 „Chimie” par E. Javet, ex-chimiste des services de l'Etat, expert-chimiste près les tribunaux. Paris, Dunod, 656 pp., 10 × 15 cm, frs. 23.50.

Het heeft waarschijnlijk in de bedoeling van den schrijver gelegen om naast de groote „Memento du Chimiste” een kleine goedkope en handige agenda te doen verschijnen. Schrijver is hierin echter niet geslaagd.

Ongeveer $\frac{2}{3}$ deel is besteed aan Scheikunde, waarbij vrij onvolledig te werk is gegaan; o. a. is bij het periodiek systeem het hafnium niet opgenomen en is het helium boven het beryllium geplaatst; ± 60 blz. zijn besteed aan rekentabellen. M.i. zijn de 100 blz. over arbeidswetgeving in dit werkje niet op zijn plaats. Verdienstelijk lijkt mij alleen het einde, dat sluit met een overzicht van anorganische en organische kleurstoffen.

J. M. G. Henrar.

* *

7701(08)

Abridged Scientific Publications from the Kodak Research Laboratories; Volume XII, 1928. Published by the Eastman Kodak Company, Rochester, New-York, U. S. A., 1929, 265 en VII pp., 17 × 24 cm.

Dit twaalfde deel bevat weer een verzameling van verkorte wetenschappelijke publicaties gedurende 1928 in verschillende tijdschriften gepubliceerd. Het is vooral zeer nuttig voor zoover het verhandelingen betreft, in minder toegankelijke tijdschriften verschenen. Door verschillende onderzoekers worden mededeelingen gedaan op allerlei gebied. Zeer interessant zijn die over de theorie der fotografie, meerendeel van de hand van Sheppard. Evenals andere jaren is deze uitgave weer keurig verzorgd; zij vormt een duidelijk en overzichtelijk geheel.

H. J. van Opstall.

* *

666.1.03(022)

Schmelzen und Formgebung des Glases, von Dr. H. Jeben—Marwedel. Band 6 von: Das Glas in Einzeldarstellungen. Leipzig 1929, Akad. Verlagsgesellschaft; 167 pp., 93 Abb.; RM. 13.20, geb. RM. 14.50.

Deze min of meer theoretisch gehouden beschouwingen over het smelten en het verwerken van het glas zijn reeds

daarom van belang, omdat de literatuur over dit onderwerp zeer onbelangrijk was. Men kan op vele punten met den schrijver van meening verschillen, maar zal toch de poging ten volle kunnen waardeeren. Voor hen, die zich als chemici met de glasfabricage bemoeien, is dit werkje dan ook zeker van beteekenis, zooals trouwens de geheele reeks, waarvan het een onderdeel vormt.

C. J. van Nieuwenburg.

* *

662.662:389.6

Simplification of Sizes and Terminology of High Volatile Bituminous Coal. Bureau of Standards, Miscellaneous Publication no. 113, 14 pp., 15 × 23 cm, \$ 0.05.

De onderafdeeling, „division of simplified practice”, neemt de leiding tot het doorvoeren van vereenvoudigingen, waar mogelijk. Zoo ook voor het in den titel aangegeven onderwerp, waarvoor de resultaten in deze brochure zijn gegeven. Dit werk is ongetwijfeld zeer nuttig. Nog beter zou het echter zijn geweest, indien tevens met de gewoonte, om maten in inches op te geven gebroken was. Dit verhindert, dat het verrichte werk later ook internationaal van waarde zal blijken te zijn.

D. J. W. Kreulen.

CHEMISCHE KRINGEN.

Arnhemsche Chemische Kring. Op 29 Januari j.l. sprak Ir. C. J. Snijders Jr. over het procédé van het drogen in de chemische techniek, een onderwerp dat hij op 13 Nov. j.l. ook voor den Nijmeegschen Chem. Kring behandelde en dat in dit weekblad werd gerefereerd. Aan de ontwikkelde gezichtspunten moge nog worden ontleend het pleidooi voor een algemeene systematische technologie, die uitgaande van het beginsel der energie-economie de bewerkingen, die elke stof voor zich zelve vraagt, naar het tweede plan verwijst.

* *

Leidsche Chemische Kring. In de vergadering van 5 Februari sprak Dr. Ir. A. M. de Wild ('s Gravenhage) over „Nieuwe methoden voor schilderijenonderzoek”. Na een inleiding over de conclusies, die uit het chemisch onderzoek kunnen worden getrokken, behandelde de spreker het röntgenografisch onderzoek en verder de methode der vergroote photographiën en de studie van het verfmateriaal. Een verhandeling over deze drie methoden verschijnt binnenkort in het Chem. Weekblad.

* *

Nijmeegsche Chemische Kring. Op Donderdag 29 Jan. hield de Heer M. Wagenaar, apotheker, te Rotterdam, een lezing over: Het mummificatieproces der Egyptenaren. Dit onderwerp werd gekozen naar aanleiding van een microscopisch en microchemisch onderzoek van eenige mummieresten (zie Chem. Weekblad 1930, 348).

Spreker had aan deze lezing vastgeknoopt een nadere beschouwing over de zeldzaam rijke historie van het oude Pharaonrijk. Dit mummificatieproces heeft het geheele godsdienstige, maar ook het maatschappelijke leven in Egypte beheerscht. Vervolgens wees spreker er op, dat zeer veel met de veronderstelling, als zoude het sterk bactericide wondsap van *Ficus Sycomorus* gebruikt zijn bij dit conserveringsproces, in merkwaaardige overeenstemming is. Spreker zeide, dat naar aanleiding van deze veronderstelling een onderzoek is ingesteld door Dr. Ludwig Keimer te Caïro en dat hem is gebleken, dat nog vele gezegden en gebruiken in dezelfde richting wezen. Aan het eind gaf spreker nog een uitvoerige beschrijving van het plechtige ritueel, dat bij een dergelijke bijzetting van een mummie geschiedde.

N.B. Door omstandigheden is onvermeld gebleven, dat de eerste lezing van dezen Kring plaats vond op 17 October 1930. Spreker was Dr. A. E. van Arkel te Eindhoven; onderwerp: Rekristallisatie bij metalen.

* *

Rotterdamsche Chemische Kring. Vergadering op Maandag 16 Februari 1931, des avonds te 8 uur, in het gebouw der H. B. S. aan den 's Gravendijkwal. Dr. D. Twiss zal spreken over „Chemische Industrie in Amerika”.

PERSONALIA, ENZ.*

Met ingang van 10 Februari 1931 is Dr. Ir. A. L. van Scherpenberg benoemd tot ingenieur der Raffinerie Tirlémontaise te Tirlémont (België).

* * *

Aan de Technische Hoogeschool te Delft is geslaagd voor het propaedeutisch examen voor scheikundig ingenieur de heer H. F. van der Laan.

* * *

Aan de Universiteit te Groningen zijn geslaagd: voor het candidaatsexamen wis- en natuurkunde F de heer H. Roelfzema en voor het candidaatsexamen wis- en natuurkunde L de heer Th. J. Jansen.

* * *

Bij Kon. besluit van 28 Januari is, met ingang van 1 Februari, benoemd tot ingenieur bij den Octrooiraad Dr. R. T. A. Mees, thans tijdelijk als zoodanig werkzaam.

* * *

Genootschap ter bevordering van natuur-, genees- en heelkunde te Amsterdam. Voor de 1e en de 4e afdeling heeft Prof. Dr. H. G. Bungenberg de Jong op 13 Februari gesproken over „Coacervatie (ontmenging in lyophile solen)“.

* * *

Frankrijks chemische industrie. Aan de lezing, die de heer Paul Band in het Scheikundig Laboratorium der Universiteit van Amsterdam heeft gehouden over „Le progrès de l'industrie chimique française depuis 25 ans“, is het volgende ontleend:

De heer Band noemde als eerste industrieelcentrum de omstreken van de Rhonemonden. Hier was reeds in den tijd der Romeinsche keizers sprake van een chemische industrie. Spr. vermeldde zoutwinning en winning van potasch uit wieren. De inheemsche olijfolie werd met behulp van deze potasch op zeep verwerkt. Hieruit groeide de nu belangrijke zeepindustrie van Marseille, waarvoor intusschen de benodigde vetten geïmporteerd worden.

In Montpellier baande Chaptal den weg voor de vervaardiging van enkele verfstoffen. In Marseille is de bakermat van het sodaproces van Le Blanc, en op La Camargue werden reeds vroeg uit zeevieren kalizouten gewonnen. Deze laatste industrie heeft echter haar betekenis verloren. Belangrijk in deze streken is ook nog de industrie der aetherische oliën, die verder op velerlei parfums verwerkt worden.

Als tweede industriegebied noemde spr. de Alpen, doch alvorens deze verder te bespreken, wees de heer Baud er op, dat — omdat Frankrijk arm is aan steenkool — het vallende water als energiebron voor electriciteit wordt toegepast. De door Héroult in 1889 ontdekte bereiding van aluminium door electrolyse van gesmolten bauxiet en kryoliet, is door gebruik te maken van deze goedkope electrische energie, een in deze streek bloeiende tak van industrie geworden. Spr. ging op deze materie diep in, het gesprokene toelichtend met lantaarnplaatjes en een film over een aluminiumbedrijf van de Comp. d'Alais, Froges et Camargue. De Fransche aluminiumproductie bereikt het aanzienlijke totaal van 600.000 ton.

In de Alpen is verder nog een belangrijke calciumcarbide- en papierindustrie. Lyon, het oude zijdecentrum, is thans ook het centrum der Fransche kunstzijde-industrie (16 fabrieken) en tevens is deze stad een belangrijke en reeds lang bestaande zwavelzuurfabricage rijk.

Na de kaliwinning in den Elzas besprak de heer Baud de chemische industrie van het Noorden. De hier bloeiende chemische industrieën zijn geheel georiënteerd op de hier in groote hoeveelheden gewonnen steenkool. Uitgang producten zijn de gassen van de cokesindustrie, waaruit o.m. volgens een proces van Claude door uitvriezen waterstof gewonnen wordt. Deze dient tot de bereiding van ammoniak, waaruit weer salpeterzuur en calciumnitraat bereid worden. Bovendien is hier een belangrijke, ammoniumsulfaat- en superfosphaatindustrie.

In Bretagne bloeit vooral aan de Noordkust een belangrijke jodiumindustrie, die door invoertarieven tegen de concurrentie van Chileensch jodium wordt beschermd. De Westkust van Frankrijk levert weinig Frankrijks op, slechts wat zoutindustrie, die zich in den laatsten tijd door de winning van magnesiumzouten als bijproduct wat meer op den voorgrond plaatst. De Landes met als centrum Bordeaux zijn belangrijk door de, uit de daar inheemsche zeedennen, gewonnen terpentijn. Een en ander heeft aanleiding gegeven tot een bloeiende industrie van synthetische kamfer.

Ten slotte noemde spr. de Pyreneeën. Hier ontwikkelt zich langzamerhand een belangrijke electrochemische industrie, o.a. ammoniak uit door electrolyse van water gewonnen waterstof. Spr. gaf nog enkele cijfers betreffende de Fransche chemische industrie, waarvan wij slechts vermelden, dat zij in 1930 voor een totale waarde van 1 milliard Holl. guldens produceerde.

Na het vertoonen van twee films van een zwavelzuur- en van een salpeterzuurbedrijf der fa. Kuhlmann beëindigde de heer Baud zijn door een groot gehoor luide toegejuichte rede. Dr. Büchner dankte spr. voor zijn interessante lezing.

(naar *Alg. Handelsblad*).

* * *

De Chemische Raad van Nederland ontving de volgende uitnodiging:

El Consejo Nacional de la Federación Española de Sociedades Químicas (Comité Español de l'Union Internationale de la Chimie), ha acordado invitar a las Sociedades Químicas de todos los países, y especialmente a las que integran el organismo de la digna Presidencia de V...., al IX congreso universal de química pura y aplicada, con el que este Consejo trata de contribuir a reanudar la cooperación química internacional, interrumpida desde el VIII celebrado en Washington y Nueva York en 1912.

El Congreso acordado habrá de celebrarse en Madrid, en la primavera de 1932, estando organizado por este Consejo, con los honrosos asentimientos votados unánimemente por l'Union Internationale de la Chimie en sus Conferencias plenarias de El Haya (1928), y Lieja (1930), siendo celebrado bajo el Superior Patronato de S. M. el Rey de España, S. A. R. el príncipe de Asturias, S. A. R. el infante don Juan y el Gobierno Constitucional y en su estructura y reglamentación, cuyos programas sucesivos serán remitidos a cuantas Sociedades tenga V... a bien senalarnos, se recogerán las valiosas inspiraciones de l'Union Internationale de la Chimie y también aquellas que las primeras Sociedades químicas del mundo tuvieron a bien comunicarnos, respondiendo a la propuesta preliminar del plan para el Congreso que este Consejo le sometió.

Con la venia de estas superiores Autoridades y en nombre de los químicos españoles se honra el Consejo dirigiendo a ese organismo esta primera invitación colectiva, que extiende a todas las entidades en él representadas, solicitando sus preciadas cooperaciones y ofreciéndoles el testimonio de su respetuosa y cordial salutación.

Madrid, diciembre 1930.

El Presidente,
Prof. J. A. de Artigas.
El Secretario,
Prof. E. Moles.

Deze uitnodiging heeft betrekking op het 9de wereldcongres voor zuivere en toegepaste chemie, dat in het voorjaar van 1932 te Madrid zal plaats vinden (zie dit Weekblad 1930,). Het programma zal bij verschijning hier worden medegedeeld. Dit voorloopige bericht wordt reeds thans geplaarst, opdat men tijds planne tot bijwoning zal kunnen maken. Inlichtingen verstrekt de Federación española de sociedades químicas, Plaza de la Lealtad 2, Madrid, España.

* * *

The Faraday Society. General Discussion on Photochemical Processes in the Department of Chemistry, Liverpool University, on 17th and 18th April, 1931. Provisional programme: I. Molecular spectra in relation to photochemical change, introductory paper by Professor R. Mecke. II. Photochemical Kinetics in Gaseous Systems, introductory paper by Professor M. Bodenstein. III. Photochemical change in liquid and solid solutions, introductory paper by Professor Berthoud. IV. Photosynthesis, introductory paper by Professor E. C. C. Baly. The following overseas guests have been invited to attend and to send a contribution: Prof. Birge (Berkeley), Prof. Bonhoeffer (Frankfurt a Main), Prof. Coehn (Gottingen), Prof. Eggert (Leipzig), Dr. Forbes (Harvard), Prof. Franck (Gottingen), Prof. V. Henri (Marseilles), Prof. Kistiakowski (Harvard), Prof. Lind (Minneapolis, Minn.), Prof. Luther (Dresden), Prof. Polanyi (Berlin), Dr. Rollefson (Berkeley), Prof. Semenov (Leningrad), Prof. Taylor (Princeton), Prof. Warburg (Berlin), Prof. Weigert (Leipzig), Prof. Winther (Copenhagen).

Nadere inlichtingen verstrekt het Secretariaat van de Faraday Society, London, W. C. 1; 13 South Square, Gray's Inn.

ONTVANGEN BROCHURES. *)

Leder, Papier, beide over 1928. B. P. B. Plantenga, het colitoxine. W. Padmos, De invloed van de voeding op het vetgehalte van de melk, Handelingen van het genootschap ter bevordering van melkkunde over 1930. Kaascontrolestations: Zuid-Holland-Brabant, Zuid-Holland (volvet), Noord-Holland, Friesland; Botercontrolestations; Zuid-Holland, Noord-Holland, Friesland. Nederlandsch Instituut voor Efficiency: Verslag over 1929, Korte beschrijving van het Instituut, Efficiencydagen 1929. Transportdiagrammen voor massavervoer boven en onder den grond. Is de bruto-winst, uitgedrukt in procenten van den kostprijs, maatstaf voor de vergelijking van de winstgevendheid van verschillende producten. De dicteermachine als hulpmiddel bij het opnemen en weergeven van het gesproken woord, Budgetcontrole, hare verhouding tot het budget der gemeenschaps-huishouding en hare toepasbaarheid bij gemeenschapsbedrijven en -diensten. Industrie et médecine. De organisatie van het teekenarchief. De sociale betekenis der rationalisatie. L'importance sociale de l'efficiency menagère. In hoeverre is efficiency mogelijk bij overheidsbeheer?

CORRESPONDENTIE, ENZ.

Plaats steeds aan het hoofd van uw brieven en handschriften uw volledig adres.

H. te D. *Abonnementen* op het *Recueil* geve men op aan Dr. A. D. Donk, Haarlem, 100 Verspronckweg en niet aan de „rédacteur-administrateur”.

d. B. te E. *Verslagen van Chem. Kringen*, die uiterlijk des Maandags in handen der Redactie komen, worden nog in de aflevering van den eerstvolgenden Zaterdag opgenomen.

Afkorting van tijdschriftnamen. Men wordt dringend verzocht de afkortingen te gebruiken, die zijn vastgesteld op de vergadering te Lyon (1922) van de Union Internat. de Chimie. Men treft deze o.a. aan in de „List of Periodicals”, uitgegeven door de Amer. Chem. Society. De afkortingen van de namen van een aantal der voornaamste tijdschriften zijn opgenomen in *Chem. Jaarboekje II*, blz. 12—14 (tabel 3). Deze afkortingen zijn reeds sedert de herfst van 1922 in gebruik in *Chem. Weekblad* en *Recueil*. Voor de deelen der tijdschriften gebruike men niet Romeinsche cijfers doch onderstreepte gewone cijfers; de jaartallen plaatse men achteraan tusschen haakjes, dus bijv.: *Rec. trav. chim.* 50, 139 (1931).

Indien de afkortingen op het redactie-bureau veranderd moeten worden, geeft dit aanleiding tot vertraging.

Advertenties. Men steunt het *Chem. Weekblad* door inzending van advertenties of bevordering van de inzending van advertenties. De lezers behooren er alle advertenties in te vinden in zake machines, toestellen, praeparaten, enz., die voor hen van belang kunnen zijn.

Aangeboden en gevraagde betrekkingen.

(Vervolg van blz. 109).

Gevraagde betrekkingen:

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

77. *Dr. ing. (phys. chem.)*, 43 j., langdurige practijk (techniek en keuringsdienst) zoekt betrekking.

79. *Bedrijfsleider*, met ervaring van fabricatie van anorg.-chemische producten, zoowel in Nederland als in België, Duitsland en Frankrijk opgedaan, zoekt in Holland een passenden werkring. Uitstekende getuigschriften en referenties ter beschikking.

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

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

87. *Dr. in de scheikunde*, 26 jaar, met eenige practijk in bacteriologie, org. en techn. chemie en levensmiddelenleer, zoekt werkring.

89. *Doctor in de scheikunde*, 25 jaar, met kennis bacteriologie, zoekt werkring in binnen- of buitenland.

90. *Chem. doct.*, oud 22 jaar, met kennis van bacteriologie en levensmiddelenleer, zoekt werkring in binnen- of buitenland.

91. *Scheikundig ingenieur*, met langdurige laboratorium- en fabriekspraktijk, sinds eenige jaren directeur, wenscht van werkring te veranderen; financiële deelneming niet uitgesloten.

92. *Dr. ing. (Delft)* met langdurige fabriekspraktijk stelt zich beschikbaar voor het geven van adviezen en het verrichten van researchwerk.

93. *Scheik. ing.*, diploma Delft, oud 24 jaar, met eenige practijk, zoekt werkring in binnen- of buitenland. Prima referenties.

94. *Dr. scheikunde (organicus)*, 39 jaar, met 10-jarige practijk als leider van een fabriekslaboratorium, wenscht van werkring te veranderen.

97. *Scheik. ing.*, diploma Delft 1924, bacteriologisch onderlegd, sinds eenige jaren bedrijfsleider, zoekt verandering van positie.

98. *Bedrijfsingenieur*, technoloog (Diploma Delft), leidende functies bekleed hebbende in 8-jarige gevarieerde practijk, wenscht van werkring te veranderen.

99. *Scheik. ing.*, 36 jaar, met ruime ervaring als leider fabriekslaboratorium en langdurige fabriekspraktijk, wenscht van werkring te veranderen.

100. *Scheik. ing.*, diploma Delft 1930, zoekt betrekking.

Men wordt verzocht kennis te geven, indien opneming niet meer noodig is.

Ledenlijst.

De ledenlijst wordt binnenkort afgedrukt. Men wordt daarom dringend verzocht zoo spoedig mogelijk alle veranderingen van adres, titel, betrekking, enz., die men niet heeft aangetroffen onder „Mededeelingen van het Algemeen Bestuur”, te zenden aan het Redactie-bureau, Zoeterwoudsche Singel 15, Leiden. Ook alle verder gewenschte toevoegingen zende men daarheen. Wie dus niet zeker is, dat de gegevens in zake zijn naam, titel, ambt of betrekking, adres, telefoon postrekening, enz. alle aanwezig zijn op genoemd bureau, zende daarheen een duidelijk leesbare opgaaf.

VRAAG EN AANBOD.

Ter overneming aangeboden:

Mellor, A comprehensive treatise on inorg. and theoretical chemistry, deel 1 t/m 10. Critical Tables (volledig).

Rec. trav. chim. 1920 t/m 1930.

Zeiss-mikroskoop.

Bakhuis Roozeboom, Heterogene Gleichgewichte, Heft 1 en Heft 2, 1e, 2e en 3e deel.

Chem. Weekblad 1915 tot en met 1930 (waarvan 1915 tot en met 1926 in orig. band).

V. Meyer & Jacobson, *Organ. Chem.*, 2. Aufl., I, 1 en 2, II, 1 en 2, III (gedeeltelijk).

Ter overneming gevraagd:

Rec. trav. chim. 1919.

Rec. trav. chim. 1930.

Rec. trav. chim. 1—38.

Microscoop, event. met polarisator en analyser.

A. Smith, Einführung i. d. anorganische Chemie.

ERRATA.

Op blz. 80, 2de kolom, moet de laatste regel boven de noot vervallen.

Op blz. 81, 1ste kolom, regel 2 v. o., staat: Mitouart, lees: Mitouart.

*) Worden gaarne aan belangstellenden in eigendom afgestaan.