

# 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 18, telefoon 648  
(part. adres: Hooge Rijnwijk 15, telefoon 1449).

*Redactie-Commissie:* Dr. G. C. A. van Dorp, Dr. A. W. K. de Jong, Dr. R. T. A. Mees, S. Schwarz  
en 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 betrekkingen. — Congres te Madrid. — Dr. Ir. H. J. Prinsen en ander over het katalytisch werkzaam oppervlak, I. — Dr. Ir. H. A. J. Pieters en G. Smeets, Opnemen en weer afstaan van zwavelwaterstof door oplossingen, die behalve natriumcarbonaat ook arseen-trioxyde bevatten. — Dr. Ir. H. A. J. Pieters, Bepaling van het benzolgehalte in benzolhoudend water. — Dr. M. Speter, Aus der Vor- und Früh-Geschichte des Knochens-Aufschlusses und des Calciummono-(Super-)Phosphates. — B. J. A. Nijdam, Cacaoboter. — Dr. G. C. A. van Dorp, Cacaoboter. — Prof. Dr. F. A. H. Schreinemakers, Osmose. — Boekaankondigingen. — Chemische kringen. — Personalialia, enz. — Ter bespreking ontvangen boeken. — Correspondentie, enz. — Vraag en aanbod.

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

### *Aangenomen als leden:*

Drs. D. G. F. R. Kostermans, Utrecht, Nassastraat 12.  
J. J. Hansma, ap., Enschede, waarnemend directeur v. d. Keuringsdienst v. Waren.  
Mevr. de Wed. A. J. v. d. Haar-Bosma, ap., Utrecht, Fred. Hendrikstraat 90.  
Ir. E. J. Wing Easton, Heemstede, Achterkade 35.  
H. Ramondt, dipl. ing., Amsterdam, Stadhouderskade 114d.  
Ir. A. G. Lutgerhorst, Schiedam, Kethelstraat 21b, scheik. a. d. Chem. fabriek te Vondelingenplaat.

### *Aangenomen als buitengewone leden:*

J. van Engelshoven, chem. cand., Utrecht, Zandhofschestraat 39.  
H. H. Ph. Backer, cand. scheik. ing., Rotterdam, Leede 49.

### *Candidaat-buitengewoon lid:*

A. J. Dijkman, chem. stud., Rotterdam, Ochterveltstraat 27 B; voorgesteld door Dr. J. van Alphen te Voorschoten en Drs. J. W. Pette te Oegstgeest.

### *Adresveranderingen en -verbeteringen:*

Dr. H. J. Hardon, Bodemkundig Instituut, Buitenzorg (Java).  
Dr. G. L. C. la Bastide, Batavia (C.), Soerabajaweg 49.  
Dr. H. J. van Giffen, Naarden, Rembrandtlaan 17.  
Dr. F. A. Steensma, Amsterdam (Z.), Cliostraat 22.  
Mej. Dra. C. C. Molster, Amsterdam, Paulus Potterstraat 22.  
Dr. Joh. Booij, Leiden, Witte Singel 37.  
Dr. N. J. Stekelenburg, Bandoeng, mil. apoth. 2e kl., N. O.-I. L.  
Dr. I. Vos, Leiden, Oude Singel 20.

\* \* \*

### *Wie kent het tegenwoordig adres van:*

Dr. E. Kraus, vroeger den Haag, Odijkstraat 40,  
Mej. Dr. Th. W. J. van Marle, vroeger Soerabaja,  
Dr. J. Wiess, vroeger Rotterdam, Rivierstraat 3a.

Met mededeeling zal men den Secretaris zeer verplichten

\* \* \*

Den leden wordt verzocht adresveranderingen alleen op te geven aan den Secretaris-Penningmeester (tijdelijke adresveranderingen alleen aan den Uitgever van het Chemisch Weekblad).

## Aangeboden en gevraagde betrekkingen.

*In deze rubriek worden opgenomen aanbiedingen van en vragen naar betrekkingen voor chemici. Alleen de leden van de Nederlandsche Chemische Vereeniging hebben het recht voor gevraagde betrekkingen van deze rubriek gebruik te maken. Aangeboden betrekkingen worden opgenomen van alle industrieelen of handelsfirma's, die een chemicus zoeken.*

### *Aangeboden betrekkingen:*

Aan de Afd. Zuivel-Bacteriologie van het Rijkslandbouwproefstation te Hoorn kan geplaatst worden een Bacterioloog. In aanmerking komen personen met hoogeschoolopleiding en speciale kennis van chemie. Salaris f 2304—f 5760, verminderd met 3% voor ongehuwden. Uitsluitend schriftelijke sollicitaties, met volledige gegevens, vóór 7 Februari a.s. aan den Directeur.

\* \* \*

Aan het Christelijk Lyceum te Haarlem wordt gevraagd een tijd-zijk leeraar voor scheikunde. Indienstreding onmiddellijk. Inlichtingen en sollicitatiën schriftelijk bij den waarn. rector Ir. P. C. van Steenwijk, Emmakade 43. Haarlem.

\* \* \*

*Nederlandsch-Amerikaansche Fundatie.* De wetenschappelijke commissie der Nederlandsch-Amerikaansche Fundatie verzoekt studenten aan de Nederlandsche Universiteiten en Hoogescholen (met inbegrip van pas afgestudeerden), die in 1932 gedurende eenige maanden hunne studiën zouden wenschen voort te zetten in de Vereenigde Staten, zich, met opgaaf van hun tot dusver afgelegde studiën en met een omschrijving van hun studieplan in Amerika, onder overlegging van aanbevelingen vóór 20 Februari schriftelijk aan te melden bij Prof. Dr. H. A. Brouwer, Geologisch Instituut der Universiteit van Amsterdam.

Aan een beperkt aantal wordt door de Fundatie steun verleend, welke in hoofdzaak uit vergoeding der reiskosten zal bestaan. Ook voor studeerenden, die geen subsidie begeeren, bestaat gelegenheid om van de aanbevelingen der Nederlandsch-Amerikaansche Fundatie gebruik te maken.

In verband hiermede wordt verzocht, tevens op te geven, of een uitzending al dan niet van het verlenen van een subsidie afhankelijk wordt gesteld.

\* \* \*

## Declaraties 1931.

Hun, die nog iets van de Ned. Chem. Ver. te vorderen hebben, wordt nogmaals dringend verzocht, hun declaraties zoo spoedig mogelijk bij ondergeteekende in te dienen.

Dr. G. J. VAN MEURS, Secretaris-penningm.,  
Rozenhof 14, Dordrecht, giro 7680,  
telef. (huis) 3867, (lab.) 5231.

## Congres te Madrid.

Het Bureau van de Union Internat. de la Chimie heeft in zijn vergadering van Vrijdag 22 Januari, na gepleegd overleg met de Spaansche Regelingscommissie, besloten, het negende internationale congres voor zuivere en toegepaste chemie, dat in April te Madrid bijeen zou komen, niet door te laten gaan. Men is geleid door de overweging, dat de zeer slechte economische toestand der wereld een slagen van het congres zeer in den weg staat.

542.97 : 541.183  
EEN EN ANDER OVER HET KATALYTISCH  
WERKZAME OPPERVLAK, I \*)

door

H. J. PRINS.

Ofschoon alle werkelijke oppervlakken grensvlakken zijn, komt meer in 't bijzonder bij de katalytische verschijnselen aan oppervlakken, het karakter als „grensvlak” naar voren.

De chemische verschijnselen, die met het katalytisch werkzaam zijn van een oppervlak gepaard gaan, zijn gekarakteriseerd door de veranderingen, die atomen of moleculen onder invloed van het uitwendig krachtveld van het oppervlak kunnen ondergaan.

Teneinde deze veranderingen nader te kunnen bestudeeren, is het noodzakelijk, in 't kort na te gaan, wat de oorzaak kan zijn van dit uitwendig krachtveld.

Daarbij is 't feitelijk voldoende, te wijzen op de omstandigheid, dat een oppervlak een grensvlak is ter weerszijden waarvan een onderscheid in de ruimtelijke verdeling der energie moet zijn, zoodat de atomen in dat grensvlak in een bijzonderen toestand moeten verkeren. Afgezien van andere invloeden kan in 't algemeen van een atoom of ion in een grensvlak het krachtveld nimmer op dezelfde wijze geneutraliseerd worden als van datzelfde atoom of ion *niet in* het grensvlak gelegen.

Maar bovendien zijn er nog andere omstandigheden waardoor, althans bij oppervlakken van vaste stoffen, waarbij de atomen meer of minder gefixeerd zijn, de atomen of ionen van het oppervlak een bijzonder sterk uitwendig krachtveld kunnen bezitten.

Ten einde dit duidelijk te maken, hebben wij na te gaan, welke omstandigheden invloed op het uitwendig krachtveld van een atoom uitoefenen.

Indien twee atomen zich met elkaar verbinden, geschiedt dit onder verlies van energie; de daarbij gedissipeerde energie is de bindingsenergie der atomen, zij bepaalt de „sterkte” der binding, d.w.z. indien de bindingsenergie groot is, kan relatief veel energie opgenomen worden, zonder dat het bestaan van de verbinding in gevaar wordt gebracht. Vanzelfsprekend beteekent opneming van energie een stijging van de energie der samenstellende atomen.

De „activiteit” van een verbinding wordt bepaald door de beschikbare energie van de samenstellende atomen, dus door de atoomenergie.<sup>1)</sup>

Een chemische verbinding is derhalve te beschouwen als een systeem, waarvan de eigenschappen bepaald worden door de verhouding van atoom- en bindingsenergie. Wordt aan een dergelijk systeem energie toegevoegd, dan wordt het evenwicht tusschen atoom- en bindingsenergie verstoord en treedt volgens het principe van bewegelijk evenwicht een verandering op, die energie verbruikt, d. w. z. de atoomenergie neemt toe, de bindings-

energie neemt af. Dit proces kan worden voorgezet, tot alle bindingsenergie in atoomenergie is omgezet, m. a. w. tot de dissociatie-energie is opgenomen<sup>1)</sup>.

Voor zooverre nu deze verhouding verandert met den afstand tusschen de atomen, beteekent een bepaalde verhouding tusschen atoom- en bindingsenergie tevens een bepaalden afstand tusschen de atomen.

Denkt men zich nu een oppervlak, waarvan alle atomen\*) juist die afstanden bezitten, welke een maximumverlies aan energie mogelijk maken, dan beteekent dit, dat de bindingsenergie van deze atomen maximaal, hun atoomenergie minimaal is. Dit zou dan een oppervlak zijn met een gelijkmatig minimaal uitwendig krachtveld, zooals het oppervlak van een volkomen kristal. Een verandering in dit oppervlak zou dus slechts door *toevoer* van energie teweeggeroepen kunnen worden.

Het spreekt wel vanzelf, dat bij de vorming van een oppervlak van een vaste stof de gelegenheid tot het bereiken van een dergelijken toestand niet voor alle atomen gelijk is, zoodat althans een deel der atomen meer atoomenergie bezitten dan met bovenbedoeld minimum overeenkomt.

Ontstaat een vaste stof uit een vloeistof of gas, dan mag aangenomen worden, dat slechts gedurende een zeer korten tijd, gedurende de vorming der vaste stof, een herrangschikking der atomen, noodig voor het bereiken van den ondersten energiedrempel, mogelijk is. Het percentage der atomen, dat dit minimum bereikt, zal afhangen van den vormingstijd der vaste stof en de bewegelijkheid onder de omstandigheden der vorming.

Groote vormingssnelheden (vorming uit zeer geconcentreerde oplossingen), abnormaal groote afstanden tusschen de atomen gedurende de vorming der vaste stof (vorming uit uiterst verdunde oplossingen), snelle temperatuursdaling („vastvriezen” van den toestand op 't moment van ontstaan) zullen derhalve de vorming van actieve oppervlakken bevorderen.

Hieruit blijkt, dat actieve vaste fasen onder dezelfde omstandigheden ontstaan als kolloidale toestanden van kristallijne stoffen.

Voor de bereiding van actieve katalysatoren-oppervlakken wordt van deze beginselen in de praktijk reeds lang gebruik gemaakt.

Allerlei andere middelen, waardoor de ongeordendheid van een oppervlak wordt vergroot, verhoogen ook de activiteit. Zoo b.v. de afwisselende oxydatie en reductie van een metaaloppervlak, waarbij de atomen door energetische stormen uit en door elkaar geslingerd worden.

Zoo zou men een actieven metaalkatalysator verwachten, indien de metaal-atomen ontstaan uit een verbinding, waarin deze op veel grooteren afstand gelegen zijn, dan in het metaalkristal en wel onder zoodanige omstandigheden, dat praktisch weinig herrangschikking kan optreden. Dit laatste wordt bereikt door reductie bij lage temperatuur en bevorderd door de aanwezigheid van een medium, dat de metaal-atomen meer of minder gescheiden houdt.

\*) Naar een voordracht, gehouden voor de Phys.-chem. sectie in Juli 1927 en een voordracht voor den Arnheemschen Chemischen Kring in November 1929.

<sup>1)</sup> H. J. Prins, Chem. Weekblad 14, 63 (1917); 15, 98 (1918).

\*) Ten einde een omslachtige nomenclatuur te vermijden, worden onder atomen — tenzij uitdrukkelijk anders vermeld — ook verstaan ionen.

Wij hebben boven de vorming van een „inactief” en van een „actief” oppervlak besproken; een „normaal” oppervlak zal, wat zijn eigenschappen betreft, tusschen beide uitersten liggen. Een dergelijke onderscheiding, hoewel uit den aard der zaak slechts oppervlakkig, geeft toch een duidelijk beeld van de verschillende mogelijkheden.

Denkt men zich het oppervlak aangegeven door een horizontale lijn en de sterkte van het krachtveld daarboven door een verticale, dan kan men de drie genoemde oppervlakken schematisch weergeven als in Fig. 1.

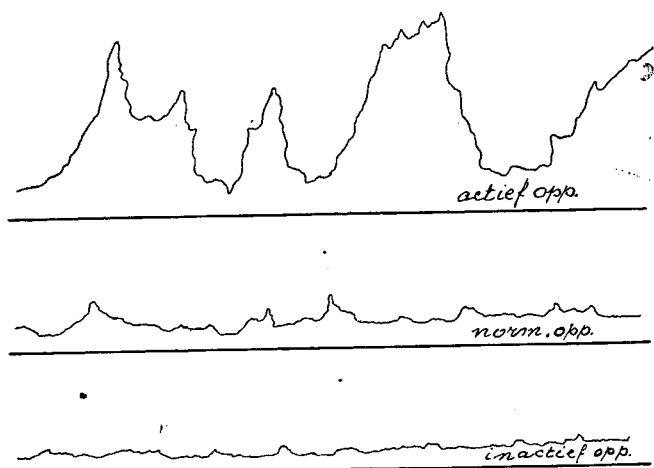


Fig. 1.

Wij hebben boven reeds aangeduid, dat behalve de afstand ook het aantal der omringende atomen de activiteit van een atoom bepaalt. Passen wij dit toe op een volkomen kristal, dan is het duidelijk, dat, wat de afstand der atomen betreft, het gehele oppervlak van een kristal als relatief inactief is te beschouwen. De activiteit van het oppervlak kan hier slechts worden veroorzaakt, doordat een atoom in het oppervlak door een kleiner aantal atomen omringd is dan een atoom in het kristal. Dit aantal omringende atomen is nog kleiner op de plaatsen, waar twee of drie kristalvlakken tezamen komen. Daar is dus nog grotere activiteit te verwachten.

De bovenstaande uiteenzetting leidt tot de conclusie, dat dan de maximale activiteit van een oppervlak te verwachten is, indien de atomen op relatief zeer groote afstanden van elkander verwijderd zijn en daardoor niet door andere atomen omringd, dus „vrij” zijn<sup>2)</sup>. Vooropgezet, dat de katalytische activiteit parallel loopt met de chemische activiteit<sup>3)</sup>, zouden dergelijke „vrije” atomen ook een maximale katalytische activiteit moeten vertoonen. Wij hebben boven de activiteit van een verbinding, juist van een atoom in een verbinding, gekenmerkt door de grootte van de atoomenergie. Toeneming van de atoomenergie beteekent stijging van de activiteit, deze stijging kan slechts door energie-opneming ontstaan. Daartoe is echter weer energie-productie noodzakelijk en deze kan — chemisch — slechts plaats vinden door vorming van bindingsenergie. Indien dus een oppervlak in staat zal zijn een verbinding te activeeren, moet dit plaats vinden, doordat het oppervlak energie aan

de verbinding levert. Deze energielevering kan weer alleen geschieden, doordat energie beschikbaar komt door het vormen van een binding tusschen het oppervlak en de te activeeren verbinding.

Böeseken heeft aan de hand van talrijke onderzoekingen er op gewezen, dat het vormen van een verbinding als zoodanig nimmer een verklaring der katalytische werking kan leveren<sup>4)</sup>. Principieel is dit juist, omdat, zooals ook reeds Friedel en Crafts<sup>5)</sup> naar aanleiding van de door hen ontdekte katalytische werking van aluminiumchloride opmerkten, een vanzelf verloopende reactie onder verlies van energie plaats vindt, en daardoor bezwaarlijk de energie geleverd kan worden voor het doen verlopen van het gekatalyseerde proces.

Inderdaad beteekent ook de vorming van een verbinding met het oppervlak een omzetting van atoom- in bindingsenergie en dus vermindering van de activiteit der daaraan deelnemende atomen. Bij deze redeneering is echter stilzwijgend aangenomen, dat de bij de vorming eener verbinding vrijkomende energie volkomen gedissipeerd wordt (in den vorm van stralende energie of warmte). Dit zou echter alleen plaats kunnen vinden bij een reactie tusschen twee vrije atomen. In ieder ander geval moet een deel van de beschikbaar komende energie door de reagerende moleculen worden opgenomen en aanleiding geven, hetzij tot het vrij maken van een ander atoom (bijv.  $\text{Na} + \text{Br}_2 = \text{NaBr} + \text{Br}$ ), hetzij tot het activeeren van een of meer andere atomen<sup>6)</sup>.

Deze geactiveerde atomen kunnen dan, hetzij onderling, hetzij met de atomen van een derde verbinding, bindingsenergie vormen, waardoor weer energie beschikbaar wordt om de bindingsenergie tusschen katalysator en geactiveerde verbinding op te heffen<sup>7)</sup>.

Beschouwen wij nu een katalysator-oppervlak en nemen wij aan, dat daarop waterstofmoleculen geadsorbeerd worden. De totale energie, welke daarbij beschikbaar komt, noemen wij  $Q_i$ , dan zal van deze energie een deel worden opgenomen door den katalysator ( $q_k$ ), een deel door het waterstofmolecuul ( $q_H$ ) en een deel als warmte verloren gaan ( $q_w$ ). Dan is

$$Q_i = q_H + q_k + q_w.$$

Nu is  $q_H$  de energie, die de activeering van de waterstof bepaalt. Is de  $q_H$  gelijk aan de dissociatiewarmte van het waterstofmolecuul, dan vormt zich dus een bepaalde chemische verbinding. Geschiedt dit over het gehele oppervlak, dan wordt dit met de gevormde waterstofverbinding bedekt en is het oppervlak veranderd. Of deze normale waterstofverbinding als zoodanig weer als katalysator kan fungeren, dan wel reageren kan met een derde component, is later te behandelen.

Is  $q_H$  kleiner dan de dissociatiewarmte, dan is de geadsorbeerde waterstof meer actief dan de gewone waterstof, doordat de bindingsenergie tusschen de waterstofatomen is afgenomen. Daardoor is het mogelijk, dat deze geadsorbeerde waterstof reageert met een derde component, die de beide waterstofatomen kan opnemen onder ontwikkeling

<sup>4)</sup> Rec. trav. chim. 24 57 (1905); 29, 87 (1910); 30, 331 (1911).

<sup>5)</sup> Ann. chim. phys. (6) 14, 472 (1888).

<sup>6)</sup> H. J. Prins, l. prakt. Chem. 89 442, 443, noot (1914).

<sup>7)</sup> H. J. Prins, Chem. Weekblad 23, 389 (1926); 24, 615 (1927).

<sup>2)</sup> H. S. Taylor, Proc. Roy. Soc. London 108A, 105 (1925).

<sup>3)</sup> H. J. Prins, Chem. Weekblad 11, 784 (1914); 12, 588 (1915).

van zooveel energie, dat de katalysator weer wordt vrijgemaakt. Deze hoeveelheid energie moet dan minstens gelijk zijn aan  $Q_1$ . Naarmate  $Q_1$  grooter is — hetgeen het geval zal zijn naarmate de atomen van het katalysatoroppervlak den „vrijen” toestand naderen — zal de kans op het vormen van een normale waterstofverbinding, die eventueel niet actief is, ook grooter zijn.

Is  $Q_1$  daarentegen zeer klein, dan zal ook  $q_H$  zeer klein zijn en zal de activeering van het waterstofmolecuul te gering zijn om een reactie met een derde component mogelijk te maken.

Uit het voorgaande volgt ook, dat de zeer actieve katalysator-atomen zich met de uitgangproducten, met de reactieproducten of met eventuele verontreinigingen zullen vereenigen en daardoor voor het katalytische proces verloren gaan. Deze „vrije” atomen zullen dus niet de oorzaak van de sterkste katalytische werking zijn, zooals door H. S. Taylor is aangenomen.

Uit de bovengegeven vergelijking volgt ook, dat de adsorptiewarmte ( $q_w$ ), die gewoonlijk als maat voor de katalytische werking ( $q_H$ ) wordt aangenomen, daarvoor geen maat is, hoogstens kan daaruit de conclusie getrokken worden omtrent de orde van grootte van  $Q_1$ , omdat  $Q_1$  grooter is dan  $q_w$ . Echter is ook de grootte van  $Q_1$  niet zonder meer een maat voor de katalytische werking.

Voor het tot stand komen van een reactie is echter een zekere mate van activeering, dus een zekere sterkte van het uitwendig krachtveld wel noodzakelijk, maar niet voldoende. Immers, daar de chemische werking ten slotte een neutralisatie van elektrische krachtvelden is, kan deze alleen maar optreden, indien de velden van tegengesteld teken zijn.

Aan deze omstandigheid wordt niet altijd de nodige aandacht geschonken. \*)

Beschouwt men de reactie tusschen twee vrije atomen van eenzelfde element, dan hebben deze, indien beide in normalen toestand verkeerden, zeker een krachtveld van hetzelfde teken en kunnen dus, indien daarin niet door de een of andere oorzaak verandering optreedt, niet reageeren. Reactie kan eerst intreden, indien b.v. door inductie een of beide atomen gepolariseerd worden en een of beide daardoor uitwendige velden van tegengesteld teken verkrijgen, waarmee het oorspronkelijk homogene krachtveld heterogeen wordt. Deze verandering kost energie, die geleverd zou kunnen worden door de kinetische energie der botsende atomen. Het is bekend, dat slechts een uiterst gering deel der botsingen van atomen tot een reactie voeren. Dit wordt gemeenlijk toegeschreven aan het feit, dat bij een dergelijke botsing geen systeem aanwezig is, dat de vrij komende energie kan opnemen, waarbij dus tevens wordt aangenomen, dat een verlies aan energie door straling niet kan plaats vinden. Waarom dit niet zou kunnen, is niet duidelijk, evenmin als de omstandigheid, dat als energie-acceptor voor iedere reactie weer zeer bepaalde stoffen noodig zijn. Dit blijkt o.a. uit den zeer ver-

\*) Het geen rekening houden met de eventuele gelijkheid in teken van het uitwendig veld der moleculen is ook oorzaak van de onjuiste conclusies door Langmuir getrokken in zake het verband tusschen polariteit, vluchtigheid, enz., zie H. J. Prins, Chem. Weekblad 22, 302 (1925).

schillenden invloed van verschillende metalen op de snelheid, waarmee waterstofatomen zich met elkaar verbinden, zooals door proeven van Langmuir e. a. is bewezen.

Neemt men daarentegen aan, dat slechts een uiterst gering aantal botsingen van atomen tot polarisatie aanleiding geeft, dan is en het langzame reageeren van deze atomen en de specificiteit van katalysatoren voor dit proces begrijpelijk.

Gelijkheid van teken van het uitwendig krachtveld zou eveneens het niet reageeren van gassen, zooals zuurstof en waterstof kunnen verklaren. Neemt men aan, dat bij beide het uitwendig veld positief is, dan is onmiddellijk te begrijpen, waarom waterstof met zuurstof in gasvorm niet, daarentegen met de zuurstof van vele metaaloxiden wel reageert. In de laatste toch heeft het zuurstof-ion een negatief uitwendig krachtveld, waarvan de sterkte afhangt van de mate, waarin dit veld door de positieve metaalionen wordt geneutraliseerd. Aangezien bij non-polaire verbindingen wel een verschuiving maar geen overdracht van electronen tusschen de atomen heeft plaats gevonden, zal bij deze een positief uitwendig krachtveld waarschijnlijk het meest voorkomen.

Zoo is het begrijpelijk, dat bij de reactie tusschen waterstof en zuurstof in tegenwoordigheid van metalen, al naar de omstandigheden (druk, zuurstofconcentratie), het metaal als katalysator kan fungeren door activeerende adsorptie van de waterstof, of door afwisselende oxydatie en reductie de reactie tot stand kan brengen. Ook activeerende adsorptie van zuurstof is hier natuurlijk mogelijk.

Nemen wij nu tevens het teken van het krachtveld in aanmerking, dan kunnen de volgende verschijnselen aan een katalytisch werkend oppervlak zich voordoen. Beschouwen wij een non-polair bi-atomair molecuul en nemen wij aan, dat alleen het molecuul als zoodanig polariseerbaar is — waarbij dus de polariseerbaarheid der atomen buiten beschouwing wordt gelaten — dan kan deze polarisatie, slechts door energie-toevoer plaats vinden, waarbij electronen verschoven worden.

Een katalysator met positief uitwendig veld zal dat atoom uit de verbinding tot zich trekken, dat het gemakkelijkst negatief geïnduceerd wordt. De neutralisatie van het negatieve veld door het positieve veld van den katalysator levert de energie, noodig voor de polarisatie van het molecuul. Door de adsorptie wordt het veld van het negatieve ion gedeeltelijk geneutraliseerd, waardoor het positieve ion een min of meer krachtig positief uitwendig veld verkrijgt, afhankelijk van de sterkte van het katalysator-veld.

Het teken van het uitwendig veld wordt dus door de adsorptie niet veranderd en het nieuwe ontstane veld kan zelve weer tot een gelijke adsorptie aanleiding geven.

Theoretisch is het mogelijk, dat, door de neutralisatie van het veld van het negatieve ion, het positieve ion in vrijheid wordt gesteld.

Natuurlijk kan ook polarisatie van een der atomen der bi-atomaire verbinding intreden, waarbij dus een of meer electronen van het atoom in het positieve veld van den katalysator worden getrokken. Hierdoor kan een atoom in vrijheid worden gesteld.

Op dezelfde wijze als een polariseerbare bi-atomaire verbinding gedraagt zich een polariseerbaar

atoom: door een katalysator met positief uitwendig veld worden een of meerdere electronen aange-trokken, zoodat het reesteerende positieve ion een krachtig uitwendig veld verkrijgt, eveneens van hetzelfde teeken als dat van den katalysator. Ook hier kan een volkomen overgang van een electron uit het atoom naar den katalysator plaats vinden. Een overeenkomstige redeneering kan natuurlijk op een katalysator met negatief uitwendig veld worden toegepast.

Bij bovenstaande beschouwingen is aangenomen, dat de lading aan het katalysator oppervlak *niet* bewegelijk is.

Is dit wel het geval, dan beteekent dit, dat bij katalysatoren met positief uitwendig veld positieve ionen aan het katalysatorvlak kunnen worden onttrokken, hetgeen meer in het bijzonder waterstof-ionen kunnen zijn; bij katalysatoren met negatief uitwendig veld kunnen dan negatieve ionen worden afgegeven, in 't algemeen electronen.

Zoowel de katalysatoren met positief uitwendig veld als de katalysatoren met negatief uitwendig veld, kunnen dus onderscheiden worden in dezulke met vaste lading (niet polariseerbaar) en met bewegelijke lading (wel polariseerbaar). Men kan dus 4 categorieën van oppervlakken onderscheiden:

- 1°. Met vaste positieve lading.
- 2°. Met bewegelijke positieve lading (waterstof-ionen).
- 3°. Met vaste negatieve lading.
- 4°. Met bewegelijke negatieve lading (electronen).

De activeering door adsorptie bestaat, kort samengevat, in een versterking van het uitwendig veld van atomen der geadsorbeerde verbinding, al of niet onder omkeering van het teeken van dit veld. Deze versterking kan gepaard gaan met een overgang van electronen tusschen de katalysator en de geadsorbeerde verbinding.

De voor de activeering benodigde energie wordt geleverd door de neutralisatie van het uitwendig veld van den katalysator.

Nemen wij als voorbeeld de adsorptie van een molecuul, zooals waterstof aan een katalysator met negatief uitwendig veld, dan kunnen zich de gevallen voordoen, in Fig. II samengevat:

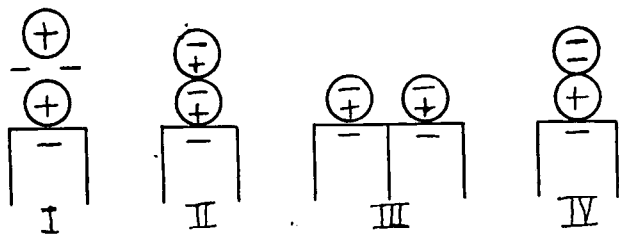


Fig. II.

Hierbij stelt I voor het begin van de adsorptie, II de polarisatie van de waterstofatomen, waarbij dus neiging bestaat tot dissociatie in de atomen, IV een nog sterkere verschuiving van de negatieve lading, waardoor de buitenlaag gevormd wordt uit negatieve ionen, III geeft aan, waarin II kan overgaan, doordat het molecuul in atomen gedissocieerd wordt en ieder atoom, gepolariseerd, geadsorbeerd wordt. Hierbij is dus in tegenstelling met IV een mono-atomaire laag mogelijk, die uit IV slechts in

ionenvorm zou kunnen ontstaan, indien het positieve ion zoo volledig wordt geneutraliseerd, dat het negatieve ion in vrijheid wordt gesteld.

Hierbij is aangenomen, dat de katalysator niet polariseerbaar is en ook geen electronen afgeeft. Is dit wel het geval en worden electronen afgestaan, dan verkrijgt men Fig. III.

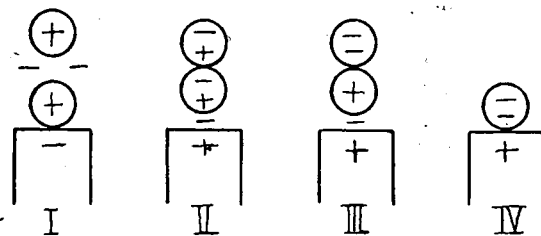


Fig. III.

Hierbij is I weer het begin der adsorptie, II de toestand, waarbij het electron uit het oppervlak treedt en een polarisatie der atomen veroorzaakt, welke kan overgaan in III, waarbij het molecuul gepolariseerd is en in IV, waarbij het electron volledig wordt overgedragen en een waterstofverbinding ontstaan is. In dit geval vormt de oppervlakte der geadsorbeerde negatieve waterstofionen zelve weer een oppervlak met een veld van hetzelfde teeken, dat eveneens als katalysator kan fungeren.

Zooals reeds werd opgemerkt, moeten de negatieve of positieve velden aan het oppervlak van een katalysator een zekere uitgebreidheid hebben, ten einde bestaanbaar te kunnen zijn. Indien een reactie plaats vindt tusschen een geadsorbeerde component en een niet-geadsorbeerde component, zijn dergelijke uitgestrekte velden gunstig voor het verloop der reactie. Het is echter niet uitgesloten, dat er ook reacties zijn, die plaats grijpen tusschen twee geadsorbeerde moleculen, die ten einde op de juiste wijze geactiveerd te worden, geadsorbeerd moeten zijn aan oppervlakken met velden van verschillend teeken. In dit geval zou een gunstig oppervlak natuurlijk aan geheel andere voorwaarden moeten voldoen.

Neemt men aan, dat in 't algemeen slechts een der componenten geadsorbeerd wordt, dan is het voorkomen van min of meer uitgebreide krachtvelden van eenzelfde teeken een typisch kenmerk van een katalytisch werkend oppervlak.

Nu hangt de katalytische werking in 't algemeen, zowel van homogene als heterogene katalyse, niet alleen af van de sterkte van een uitwendig krachtveld, maar vooral van de homogeniteit. Immers chemische verbindingen, die een heterogeen krachtveld hebben, zooals polaire verbindingen, of waarbij een di- of multipool gemakkelijk kan worden geïnduceerd, kunnen in het algemeen met elkaar in reactie treden en normale chemische verbindingen vormen onder dissipatie van de vrijkomende energie. Een katalysator daarentegen, welke slechts een uitwendig krachtveld van één teeken bezit, kan in een andere verbinding slechts het tegengestelde veld neutraliseeren en scheidt dus een additieverbinding met een uitwendig veld van één en wel tegengesteld teeken. Indien nu in het katalysator-molecuul geen di- of multipool, althans geen uitwendig veld, ontwikkeld kan worden, daarentegen in de geaddeerde verbinding wel, dan zal deze

laatste met andere dipolen een chemische reactie kunnen aangaan. Dit stelt aan den katalysator bepaalde eischen, waaraan op verschillende wijzen kan worden voldaan.

Is de katalysator een multipool, dan kan de rangschikking en grootte-verhouding der atomen zoodanig zijn, dat het uitwendig veld practisch homogeen is.

Een dergelijke constitutie is bij talrijke anorganische verbindingen mogelijk, in sommige gevallen schijnt dit zelfs bij een eenvoudige dipool mogelijk te zijn, zooals bij het hydroxyl-ion, waar het uitwendig veld van het proton practisch verdwenen is.

Het is dan echter mogelijk, dat door open leggen van den multipool de katalysator ook in de chemische reactie wordt betrokken.

Bij organische verbindingen is het „monopool”-karakter te ontwikkelen, doordat de pool of polen van eenzelfde teeken omhuld zijn door non-polaire groepen op zoodanige wijze, dat het veld of de velden daarvan niet naar buiten treden en slechts het veld van de onbeschermd pool als uitwendig veld van één teeken bemerkbaar is. \*)

Opgemerkt zij, dat de monopool ook nog het vermogen tot opneming of afgifte van electronen kan bezitten, waardoor verschillende mogelijkheden ontstaan,

Bij oppervlakken van vaste stoffen kunnen velden van één teeken het gevolg zijn van de constitutie niet van een molecuul, maar van een verzameling van samenstellende deeltjes, waarbij dus de onderlinge rangschikking der deeltjes (moleculen, ionen, electronen) zoodanig kan zijn, dat krachtige uitwendige velden aan het oppervlak gevormd worden.

De omstandigheden, waaronder de vorming van dergelijke oppervlakken bij voorkeur zal plaats vinden, zijn reeds besproken. De velden van één teeken moeten hierbij altijd een zekere uitgebreidheid hebben, omdat anders neutralisatie door omliggende velden van tegengesteld teeken mogelijk zou zijn.

Indien men de krachten tusschen de positieve en negatieve deeltjes wegdenkt en alle als van dezelfde grootte worden aangenomen, zou bij volkomen willekeurige rangschikking van positieve en negatieve deeltjes de uitgebreidheid der gebieden, uitsluitend bestaande uit positieve of negatieve deeltjes, zuiver volgens de waarschijnlijkheidsrekening plaats vinden. Deze rangschikking wordt benaderd, indien het oppervlak met zeer groote snelheid ontstaat en op zoodanige wijze, dat geen herrangschikking van beteekenis meer kan plaats vinden; zij wordt door den vorm, de grootte en de lading der samenstellende deeltjes meer of minder gewijzigd. Van den vorm, de grootte en lading der deeltjes zal het ook afhangen, of hoofdzakelijk positieve dan wel negatieve velden gevormd worden.

Ten einde de gevolgen van de werking van een katalysator op een chemische verbinding te kunnen verklaren, dient men in aanmerking te nemen, dat de werking begint met de aantrekking tusschen den katalysator en een atoom, dat of reeds een uitwendig veld van tegengesteld teeken bezit, of

waarbij door het veld van den katalysator een dergelijk veld geïnduceerd kan worden. Maakt men tevens gebruik van de omstandigheid, dat een katalytische werking opgevat kan worden als een neiging tot het vormen van een chemische verbinding<sup>8)</sup> en kent men de richting van deze neiging, dan is daaruit de richting van de katalytische werking op te maken.

Nemen wij als voorbeeld een primairen alcohol en koper. Bekend is, dat alkalimetalen op een primairen alcohol inwerken onder vorming van een alcoholaat. Deze inwerking kan men beschouwen als een overdracht van een electron aan het waterstofion van de hydroxylgroep en het binden van het gevormde alkali-ion door het zuurstofion van de hydroxylgroep. De bij deze vorming van bindingen beschikbaar komende energie dient ten deele om het metaalion uit het kristalverband vrij te maken. Eventueel kan daartoe ook een deel van de bij de vorming van waterstofmoleculen beschikbaar komende energie dienen, indien de vorming daarvan nog binnen het verband van alle reageerende atomen valt. De reactie zal ook hier weer met een adsorptie aanvangen. Er vormt zich dan een min of meer bestendig alcoholaat.

Men kan dit symboliseeren als in Fig. IV afgebeeld.

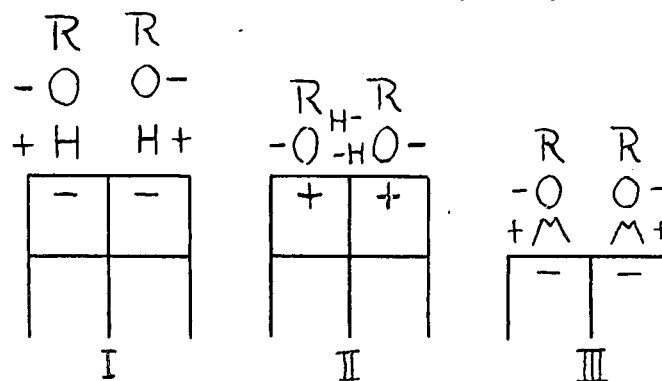


Fig. IV.

In verband met het parallellisme van chemische en katalytische werking moet iets overeenkomstigs geschieden, indien alcohol onder invloed van koper ontleedt. Ook hier zal een electron overgedragen worden aan het waterstofion; doordat echter het ontstane positieve koperion het negatieve veld van het zuurstofion onvoldoende neutraliseert, zal dit op zijn beurt het veld van het naastliggende koolstofion sterker neutraliseeren, waardoor de daaraan gebonden electronen in de richting der waterstofatomen worden verschoven.

Het geheele proces is een verschuiving van electronen, van het katalysatoroppervlak af gericht, of anders gezegd:

Door de geringe bindingsenergie tusschen koperion en zuurstof zal de bindingsenergie tusschen zuurstof en koolstof vergroot worden, d.w.z. deze oorspronkelijke enkelvoudige binding verandert in de richting van een dubbele binding, waardoor het te vormen aldehyde reeds eenigermate gepraefformeerd is.

Door de verschuiving van de electronen in de richting der aan de koolstof verbonden waterstof

\*) Het is zeer waarschijnlijk, dat de katalytische werking van enzymen althans ten deele op een dergelijke organische monopool terug te voeren is, waarbij natuurlijk ook een metaalion de monopool kan zijn.

<sup>8)</sup> H. J. Prins, Diss. Delft, 1912.

is het mogelijk, dat zich een negatief waterstofion vormt, dat met het waterstofatoom, gevormd uit het waterstofion van de hydroxylgroep, onder afgifte van zijn electron aan het koperion, een waterstofmolecuul vormt. (Fig. V).

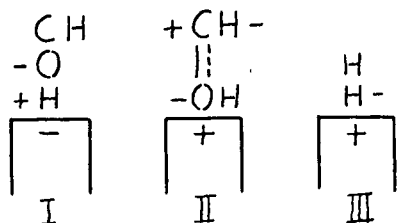


Fig. V.

De wederafgifte van het opgenomen electron kan b.v. plaats vinden onder tusschenvorming van  $\overline{\text{H}}_2$  via een adsorptie van het negatieve waterstofion door het positieve koperion (Fig. V, toestand III), waarbij het aldehydmolecuul wordt losgelaten.

Aangezien de reactie omkeerbaar is, kan een adsorptie van  $\overline{\text{H}}_2$  of  $\overline{\text{H}}$  (zie Fig. V toestand III en Fig. III toestand III en IV) als eindpunt van de afsplitsing van waterstof uit den alcohol, tevens beginpunt zijn van de opneming van waterstof door een aldehyde.

Bekend is, dat onder dezelfde omstandigheden de vorming van aldehyde ook bewerkt kan worden door het koper eerst met zuurstof in oxyde om te zetten, dat dan met alcohol water en aldehyde vormt. Terwijl zuurstof als zoodanig niet met alcohol reageert, vindt dit wel plaats, indien de zuurstof als negatief ion in het koperoxyde aanwezig is, of indien de zuurstof door adsorptie aan een metaaloppervlak een negatief uitwendig veld verkrijgt. Ook hier weer de overeenkomst tusschen de chemische reactie: vorming van koperoxyde met een negatief zuurstofion en de katalytische werking: neiging tot vorming van koperoxyde, zich uitend in een adsorptie, eveneens onder vorming van een negatief zuurstofion. Zooals Larson en Smith<sup>9)</sup> hebben aangetoond, kan bij koper in hetzelfde temperatuursgebied waterstofgas door zuurstof door de katalytische werking van het koper en via koperoxyde geoxydeerd worden. Bij nikkel liggen deze gebieden uit elkaar, zoodat het bij de katalytische oxydatie van waterstof door zuurstof gevormde nikkeloxyde eerst bij hogere temperatuur de waterstof kan oxydeeren. Ten slotte kan bij het leiden van alcohol met zuurstof over koper de aldehydvorming versneld worden, doordat de zuurstof het waterstofcomplex met negatief uitwendig veld tot water oxydeert.

Beschouwt men nu het gedrag van een primairen alcohol ten opzichte van een katalysator met een onpolariseerbaar negatief uitwendig veld, waarbij dus geen electron uit het katalysatoroppervlak kan treden, dan zal het positieve waterstofion van de hydroxylgroep worden geadsorbeerd. Daardoor wordt de binding tusschen waterstof en zuurstof verzwakt en als gevolg daarvan die tusschen zuurstof en het koolstofatoom versterkt, waardoor een dubbele binding tusschen koolstof en zuurstof en

daarmede het aldehydmolecuul als het ware gepraeformeerd wordt. Het verdere verloop is dan als boven geschetst met dien verstande, dat het veld van het oppervlak negatief blijft en de waterstof, hetzij als atoom hetzij als molecuul, onder adsorptie gepolariseerd wordt. (Zie Fig. VI toestand A). Ook hier kan met zuurstof de aldehydvorming door oxydatie van de geadsorbeerde waterstof versneld worden.

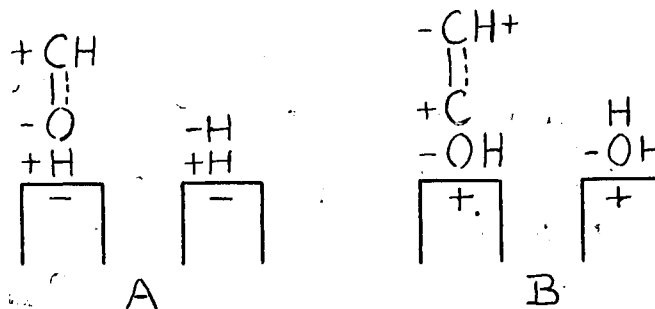


Fig. VI.

Gaan wij nu over tot den invloed van een oppervlak met positief uitwendig veld, dan is het duidelijk, dat hier het negatieve zuurstofion van de hydroxylgroep het eerste aangrijpingspunt vormt. Door de binding van de zuurstof aan het oppervlak wordt de binding tusschen koolstof en zuurstof verzwakt en, als gevolg daarvan, die tusschen het eerste en tweede koolstofatoom versterkt, waardoor een dubbele binding tusschen deze koolstofatomen als 't ware gepraeformeerd wordt. Het gevormde water zal weer tijdelijk met het zuurstofion aan het oppervlak geadsorbeerd blijven, terwijl de gevormde onverzadigde koolwaterstof in vrijheid wordt gesteld (zie Fig. VI toestand B).

Een polariseerbaar oppervlak met positief veld zal in 't algemeen slechts uit waterstofionen kunnen bestaan en op dezelfde wijze — zooals ook de waterstofionen van zuren bij de homogene katalytische waterafplitsing uit alcoholen — als een niet polariseerbaar oppervlak werken.

Dergelijke polariseerbare oppervlakken kunnen bij zure oxyden door adsorptie van water ontstaan. Waterverlies zal op dergelijke oppervlakken dus ook in hun katalytische werking een belangrijken invloed uitoefenen.

Resumeerende kan men zeggen, dat van de vier categoriën van oppervlakken die van de 1e en 2e categorie bij primaire alcoholen waterafplitsing zullen veroorzaken, die van de 3e en 4e categorie waterstofafplitsing, waarbij de bewegelijkheid der lading bij de 2e en 4e categorie tot complicaties kan leiden.

#### Summary.

1. The properties of a chemical compound are determined by the ratio between atom- and bond energy.

2. The condition of maximum bond energy between atoms corresponds with a definite distance between the atoms.

3. If a solid compound is formed from a gas or a liquid the opportunity for the atoms to occupy relative positions corresponding with this maximum bond energy will only exist during the time of the actual formation of the solid compound.

<sup>9)</sup> A. T. Larson en F. E. Smith, J. Am. Chem. Soc. 47, 346 (1925).

4. The conditions existing during this formation determine the activity of the ensuing solid, conditions favouring the formation of the colloidal state also favour the formation of active surfaces.

5. Whereas on the surface of a crystal the activity of the atoms is solely determined by the less than normal number of atoms surrounding the atoms in question (atoms in a plane, on an edge or at a corner) the distances between them being normal, the activity of the atoms in a catalytically active surface may also be caused by distances between the atoms which are more than normal.

6. If the distances between the atoms would cause them to be free or nearly free, it is very probable that these atoms would react chemically instead of only exerting a catalytic action.

7. The heat effect of an adsorption is the result of various concomitant processes and as such does not give a clear insight into the activity of the catalyst.

8. A chemical reaction between two atoms or molecules is only possible if the sign of at least part of the external field of force of one of them is the reverse of at least part of the external field of force of the other. Heterogeneity of the external field of force of the reacting atoms or molecules or the presence of homogeneous fields but of opposite sign are therefore necessary conditions for a reaction.

9. Polarisation of molecules or (and) of atoms is a necessary consequence of the action exerted by more or less extensive homogeneous external fields of force upon a molecule or an atom. The energy necessary for the polarisation is furnished by the adsorption process.

10. If the charge at the catalyst surface is immovable, the external field of force after adsorption of one or more layers is always of the same sign as the original surface field.

11. If the charge at the catalyst surface is movable — consisting for catalysts with a positive field of hydrogen ions and for those with a negative field of electrons — the external field after adsorption may have its sign reversed compared with the original field.

12. The influence of the adsorption upon the energy distribution over the adsorbed atom or molecule is discussed.

13. A catalyst is characterized by a homogeneous external field of force, its stability as a catalyst depends upon its resistance to disturbance of this homogeneity. Upon the fact that a catalyst behaves as a "monopole" rests its ability to neutralize exclusively fields of reverse sign in another atom or molecule, thus forcibly developing a monopole character in this atom or molecule, either directly or through a foregoing induced polarisation. This enables the resulting complex to form a further addition compound with a third component, which can in its turn by reacting chemically with the first component furnish sufficient energy to liberate the catalyst.

14. If the molecule of a catalyst as such does not have an homogeneous external field of force, these molecules may be arranged in such a way

that such a field is developed upon the surface of a solid catalyst. The same is true for a solid catalyst build up from atoms.

15. With organic compounds a homogeneous external field of force may be obtained by surrounding one of the poles of a dipole or the similar poles of a multipole by non-polar or weakly polar groups, thus effectively screening the field or fields of one sign. In this way strong and specific catalysts (enzymes) may be build up.

16. As an instance of surface catalytic action there is discussed the dehydrogenation and the dehydration of an alcohol. In order to find out whether the positive or the negative external field is active the rule is used that the catalyst attacks the same atom as an analogous chemically acting agent would do in accordance with the assumption of the parallelism between catalytic and chemical activity.

Catalysts with a movable as well as those with an immovable field of force are considered.

17. It is concluded that the positive external field of force is responsible for the dehydration whereas the negative external field causes the dehydrogenation.

*Hilversum, October 1931.*

543.89 : 668.735

#### LABORATORIUMMEDEDELING.

*Bepaling van het benzolgehalte in benzolhoudend water.* De bedoeling van het onderzoek was een praktische methode te vinden ter bepaling van kleine hoeveelheden benzol in en naast water.

Door bepaling van den brekingsindex kon dit niet geschieden, daar de brekingsindex van met benzol verzadigd water 1.3351 bleek te zijn en die van zuiver water 1.3347.

*Door schudden met een bekende hoeveelheid tetrachloorkoolstof en bepaling van de volumevermeerdering van de tetra (na bezinken)* bleek een bepaling wel mogelijk te zijn.

In een schudcylinder van ruim 100 cm<sup>3</sup> inhoud brachten wij 100 cm<sup>3</sup> gedestilleerd water en voegden 5 cm<sup>3</sup> tetrachloorkoolstof toe. Na schudden en bezinken (tot verdwijnen van de troebeling) werd de bezonken hoeveelheid tetra afgelezen, waarbij wij iets minder dan 5 cm<sup>3</sup> terug vonden (4.95 cm<sup>3</sup>). De proef werd thans herhaald na toevoeging van respectievelijk 0.1, 0.3, 0.5, 0.07 en 1 cm<sup>3</sup> benzol aan het water. De toegevoegde hoeveelheid benzol werd steeds voor bijna 100% als volume-vermeerdering van de tetra terug gevonden. Omdat 100 cm<sup>3</sup> benzolhoudend water (bij geringe hoeveelheden benzol) een te kleine volume-vermeerdering geeft en de aflezing in den schudcylinder onnauwkeurig is, deden wij dezelfde proeven met 250 cm<sup>3</sup> water in een schudcylinder van ± 300 cm<sup>3</sup> inhoud, waarvan het onderste vernauwde gedeelte (10 cm<sup>3</sup>) in 0.1 cm<sup>3</sup> verdeeld was. 250 cm<sup>3</sup> water, waaraan verschillende hoeveelheden benzol waren toegevoegd en of wel verzadigd benzolwater werden geschud met 5 cm<sup>3</sup> tetrachloorkoolstof. Na ± 5



minuten staan werd de bezonken hoeveelheid tetra + benzol afgelezen.

Resultaten:

Aan 250 cm <sup>3</sup> water toegevoegd cm <sup>3</sup>		Teruggewonden cm <sup>3</sup> tetra + benzol	Teruggewonden hoeveelheid benzol	
Benzol	tetra		in cm <sup>3</sup>	in % van de toegevoegde hoeveelheid
0	5	4.92 *)	—	—
0	5	4.94	—	—
0.1	5	5.00	0.07	70.0
0.3	5	5.22	0.29	96.7
0.5	5	5.42	0.49	98.0
0.7	5	5.63	0.70	100.0
1.0	5	5.92	0.99	99.0
2.0	5	6.93	2.00	100.0
3.0	5	7.92	2.99	99.7
5.0	5	9.96	5.03	100.6
Met benzol verzadigd bij 22° C.	5	5.39	0.46	—
	5	5.41	0.48	—
	5	5.40	0.47	—
	5	5.43	0.50	—

\*) Gemiddeld 4.93 cm<sup>3</sup>. Bij de bepalingen werd steeds 4.93 cm<sup>3</sup> van de gevonden hoeveelheid tetra + benzol afgetrokken.

Conclusie: Uit de gevonden cijfers blijkt, dat op bovenstaande wijze met voldoende nauwkeurigheid kleine hoeveelheden benzol in water bepaald kunnen worden en wel van ongeveer 0.05 volume procent af.

Treebeek, Dec. 1931.

H. A. J. PIETERS.

66.074.371

OPNEMEN EN WEER AFSTAAN VAN ZWAVELWATERSTOF DOOR OPLOSSINGEN, DIE BEHALVE NATRIUM-CARBONAAT OOK ARSEENTRIOXYDE BEVATTEN

door

H. A. J. PIETERS en J. SMEETS.

Zoals uit vorige proeven gebleken is <sup>1)</sup>, kan men zwavelwaterstof uit steenkoolgas voor een belangrijk deel verwijderen door het te wasschen met een alkalische vloeistof, zoals bv. een verdunde natriumcarbonaatoplossing. Ook natriumbicarbonaat geeft een goed resultaat. In de hier volgende proeven werd nagegaan, of en in hoeverre de uitwassching van zwavelwaterstof invloed ondervindt van de aanwezigheid van arseentrioxijde in de alkalische waschvloeistof en wel naar aanleiding van het feit, dat de Koppers Cy in het zg. Thylox-proces eveneens alkalische oplossingen van arseentrioxijde toepast.

1. *Opnemen van zwavelwaterstof.* Het gas werd achtereenvolgens geleid door een waschflesch met 100 cm<sup>3</sup> van de absorptie-vloeistof, dan door een oplossing van cadmiumacetaat en ten slotte door een gasmeter. Het niet uitgewasschen H<sub>2</sub>S wordt door het cadmiumacetaat vastgelegd als cadmiumsulfide, dat later jodometrisch bepaald wordt.

<sup>1)</sup> Chem. Weekblad 28, 246 (1931).

Resultaten:

1. Absorptievloeistof: 100 cm<sup>3</sup> 3 0/0-ige Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-oplossing, waaraan p 0/0 As<sub>2</sub>O<sub>3</sub> is toegevoegd.

Doorgeleid l gas	percentage van het H <sub>2</sub> S, dat door de waschvloeistof wordt opgenomen, voor p =				
	0	0.05	0.1	0.3	0.5
10	98.3	100	100	100	100
20	97.8	98.8	97.0	100	100
30	94.5	95.2	86.3	98.7	100
40	87.6	87.1	66.2	95.6	100
50	78.1	73.8	48.2	91.5	96.8
75	35.—	0	6.4	65.5	57.2
100	0	0	0	8.75	45.1
150	0	—	—	0	15.0
200	0	—	—	—	13.4
250	0	—	—	—	0
Het gas bevatte vol.-% H <sub>2</sub> S	0.440	0.50	0.63	0.640	0.510
Totaal opgenomen cm <sup>3</sup> H <sub>2</sub> S	240	242	282	388	377.

Het nuttig effect heeft steeds betrekking op de laatste 10 liter, dus bv. wanneer 150 l zijn doorgeleid is het nuttig effect bepaald vanaf het moment, dat er 140 l waren doorgestroomd. Uit de cijfers blijkt, dat de toevoeging van arseentrioxijde het vermogen van de sodaoplossing om zwavelwaterstof op te nemen, vergroot.

2. *Regeneratie.* Zoodra de absorptiestof geen zwavelwaterstof meer opnam, werd de totaal opgenomen hoeveelheid H<sub>2</sub>S bepaald door jodometrische titratie van 1 cm<sup>3</sup> van de vloeistof. De overige hoeveelheid werd geregeneerd door er een luchtstroom door te leiden met een snelheid van 100 l/uur. De zwavelwaterstof die door dezen luchtstroom werd meegevoerd, werd vastgelegd door middel van cadmiumacetaat en kon dus daarna jodometrisch bepaald worden.

Resultaten.

Doorgeleid l lucht	Nog in de vloeistof aanwezig H <sub>2</sub> S in % van de beginhoeveelheid				
0	100	100	100	100	100
10	86.2	84.7	85.3	90.6	85.0
20	77.7	75.2	77.0	85.5	81.5
30	71.0	68.6	71.9	82.0	79.1
40	66.5	63.7	67.1	79.5	77.8
50	62.2	59.4	63.7	77.7	76.6
60	—	—	60.9	76.1	76.3
70	55.3	54.0	58.5	74.9	76.0
80	—	—	—	73.8	75.9
90	—	—	—	73.2	75.8
100	48.1	47.0	53.2	73.1	75.8
110	—	—	—	73.0	—
120	—	—	—	73.0	—
130	—	—	—	72.9	—
140	—	—	—	72.8	—
150	39.6	38.8	48.7	72.7	—
200	34.6	32.9	—	72.7	—
250	30.5	29.4	43.7	72.6	—
De vloeistof bevatte oorspronkelijk cm <sup>3</sup> H <sub>2</sub> S	240	242	282	388	377
Nog in de vloeistof gebleven cm <sup>3</sup> H <sub>2</sub> S	73.—	70.9	100	260	268
De 100 cm <sup>3</sup> bevatten 3 g Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> en bovendien % As <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0	0.05	0.1	0.3	0.5

*Conclusie.* Het blijkt dus, dat door toevoeging van arseentrioxyde aan de oplossing van Na-carbonaat meer  $H_2S$  uit het gas kan worden opgenomen, doch dat er bij de regeneratie met behulp van een luchtstroom minder  $H_2S$  wordt afgestaan.

Ten slotte hebben wij met eenzelfde hoeveelheid Na-carbonaatoplossing, welke 0.2%  $As_2O_3$  bevatte 5 maal achtereens gas doorgeleid en geregenereerd. Daarbij werd geen zwavelvorming geconstateerd, die volgens de beschrijving van het Thylox-proces zou moeten optreden.

661.631.1(09)

## AUS DER VOR- UND FRÜH-GESCHICHTE DES KNOCHEN-AUFSCHLUSSES UND DES CALCIUMMONO-(SUPER-)PHOSPHATES.

von

MAX SPETER.

Man sollte meinen, dass über Vor- und Wiegen-geschichte der, chemischen Aufschlussbehandlung dieser für Tier und Mensch so fundamentalen Skelettsubstanz, sowie über die der dabei resultierenden Monophosphatverbindung heute völlige Klarheit herrschte. Dies ist jedoch nicht der Fall. Vor Halbjahresfrist führte ich zunächst die Fragestellung: „Wer hat die Zusammensetzung der Knochen-erde entdeckt: Scheele oder Gahn?“ einer Klärung zu, wornach Scheele im Frühjahr 1770 bei der Untersuchung der sogenannten Knochen-erde Kalk und eine unbekannte Säurekomponente feststellte, die aber erst der in freundschaftlicher Beziehung zu ihm stehende Johann Gottlieb Gahn als Phosphorsäure identifizierte, wesshalb die Entdeckung der Zusammensetzung der Knochen-erde als eine Gahn-Scheelesche zu bezeichnen ist.<sup>1)</sup> Objekt des Scheele-Gahnschen Befundes war damals das Hirschhorn. Es waren nicht Knochen schlechtweg von Tier oder Mensch. Offen blieben bisher noch die Fragen, wann und wo die Publizierung der Scheele-Gahnschen Befund-Erkenntnisse erfolgte, wer zuerst Menschenknochen zur chemischen Verarbeitung auf Phosphor benutzte, u. dergl. Hierüber und über einige andere, aus quellengeschichtlichen Nachforschungen resultierende Nova-Antiqua soll nachstehend in chronologisch-aphoristischer Form berichtet werden.

Bereits 1733 konstatierte der Doctorandus Joh. Chr. Zimmermann in seiner „Dissertatio Inauguralis Medico Chymica. De Sale Primigenio Fere Universalis“, dass die Schwefelsäure u. a. auch Knochen löst<sup>2)</sup>. Man fing eben — wie sich 1798 A. N. Scherer ausdrückte<sup>3)</sup> — „immer mit dem allgemeinen Schwerdt an, mit dem man alle chemischen Knoten zu zerhauen glaubt, nämlich mit der Schwefelsäure“.

Im Jahre 1758 mazerierte der Anatom François-David Hérisant<sup>4)</sup> zersägte Knochenplatten von

<sup>1)</sup> „Superphosphate“-Hamburg, 4 (1931), Juni-Heft, 141—145.

<sup>2)</sup> Im Cap. IV dieser Dissertation „De Affectionibus acidi vitriolici specialioribus“, XIV, 1: „Acidum vitriolicum generatim solvit... cornua...“.

<sup>3)</sup> Allgem. J. Chem. [A. N. Scherer], I, 46, Leipzig (1798), S. 46.

<sup>4)</sup> Geb. 1714, gest. 1771, Anatom-Adjunkt Winslows in Paris 1748, bedeutender Forscher auf dem Gebiete der Zoologie und

Mensch, Pferd, Huhn, Rind, Elephant usw., mit einer Mischung von rauchender Salpetersäure und vier Teilen Wasser, wobei er u. a. fand, dass das Gewicht der Knochen durch die Mazerierung erheblich abnahm.

Das waren Vorläufer des Hirschhorn- und des Knochen-Aufschlusses, die sich aber mit der chemischen Erkenntnis der Zusammensetzung dieser Stoffe nicht weiter befassten. Erst Gahn-Scheele erkannten — wie bemerkt — im Frühjahr 1770 die Zusammensetzung des Hirschhorns, ohne dass aber einer von ihnen oder beide gemeinsam dies der Allgemeinheit bekannt geben hätten. Die Angaben von neueren<sup>5)</sup>, oder zeitgenössischen<sup>6)</sup> Spezialforschern auf diesen Gebiete, dass Scheele 1775 seine Methode in der „Gazette salubre de Bouillon“ bzw. in dem „Journal de Physique“ von 1777 beschrieben habe, beruht auf einem Irrtum, der deutlich zeigt, wie selbst gründliche Autoren in nicht ganz belanglosen Fragen die Mühe einer Quelleneinsichtnahme für überflüssig halten oder lieber noch derartige Daten unbedenken aus zweiter Hand übernehmen. Hätte sich auch nur einer von den Forscher-Schriftstellern dieses Gebietes jene erwähnten französischen Litteraturstellen in diesem Belang überhaupt oder näher angesehen<sup>7)</sup>, so hätte er ohne weiteres erkannt, dass es sich in diesen Fällen um Übersetzungs- bzw. Referat-Notizen nach einer früheren Quelle handelt. Diese Quelle konnte nunmehr in den „Medical and Philosophical Commentaries by a Society in Edinburgh“ von 1775<sup>8)</sup> ausfindig gemacht werden, allerdings erst nach unverhältnismässig langer Suchzeit, die durch das Fehlen jedweden Hinweises oder Zitates in den besagten Litteraturstellen bedingt war, um dann später nebenbei in einem anderen Befund eine volle Bestätigung zu erfahren.

Die aufgefundene Quellen-Notiz aber rührte nicht von Scheele und nicht von Johann Gottlieb Gahn, sondern von einem Bruder Gahns, dem Mediziner Heinrich Gahn<sup>9)</sup> her. Da sie die erste Veröffent-

der vergleichenden Anatomie. Der hier in Frage kommende Aufsatz Hérisants: „Éclaircissements sur l'ossification“ erschien in der Histoire Acad. royale Sci. 1758, zu Paris erst 1763. Siehe dort 322—336 (speziell 326 u. 330).

<sup>5)</sup> Z. B. von Hugo Fleck in seinem Werk: Die Fabrikation chemischer Produkte aus thierischen Abfällen. 2. Auflage, Braunschweig 1880, Seite 8.

<sup>6)</sup> Schon 1777 tauchte diese irrierte Angabe bei Rouelle auf, der in seinen „Observations Chymiques“ (J. Méd. Chirurg. Pharm. 48, 299—322, Juillet 1777, Paris, einen Beitrag: 1. Sur l'acide phosphorique retiré des os des animaux“ lieferte und dort eingangs erwähnte: „On a vu dans la Gazette salubre, et dans le Journal de physique, un exposé très-abrégé du procédé de M. Scheele, pour retirer l'acide phosphorique que des os de animaux, en particulier de la corne de cerf“. Mit dem obigen „Journal de Physique“ ist die naturwissenschaftliche Zeitschrift des Abbé Rozier, „Observation sur la physique etc.“ gemeint, in dessen Februarheft 1777 sich eine anonyme Notiz (a. a. O. Seite 156) über eine „Procédé pour retirer l'acide phosphorique des os“ findet.

<sup>7)</sup> Die „Gazette salubre de Bouillon“ ist allerdings nicht leicht zuoänglich. Ich z. B. musste sie mir aus der Universitätsbibliothek Kiel verschreiben.

<sup>8)</sup> A. a. O., 3, 94—97, Sect. III. London (1775). Eine deutsche Uebersetzung davon ist in den „Medizinischen Commentarien von einer Gesellschaft der Aerzte zu Edinburoh“, aus dem Englischen, Altenburg, 3, 3. Abschnitt, 97—101 (1776) zu finden.

<sup>9)</sup> Hendrik Gahn, in Fahlun 1747 als Bruder von Johann Gottlieb Gahn geboren, studierte von 1762 an in Upsala, Göttingen und Leiden, wurde 1772 in Upsala Doctor, dann Stadt-

lichung in diesem Fragenkomplexe darstellt und da sie nicht gerade leicht zugänglich ist, seien nachstehend einige markante Stellen aus ihr in originalem Wortlaut wiedergegeben:

„Medical News.

„The nature of phosphorus, and the method of preparing it, is a subject, which of late has much engaged the attention of chymists. From the following account, which has been communicated to us by the learned and ingenious Dr. Henry Gahn of Stockholm, it appears, that it may be prepared from animal bones: And the process for obtaining it from these, is less disagreeable than formerly practised with urine.

„In Mr. Scheele's paper on the acid of spar, it is affirmed, that the earth of animal matter consists of a calcareous substance combined with the acid of phosphorus. This was first discovered by Mr. J. G. Gahn, and has since been farther confirmed from new experiments, both by him and by Mr. Scheele. They thought of making phosphorus in this way. But the great difficulty seemed to be the separation of the acid from the animal earth. Could this be effected, they imagined it would be easy to form a phosphorus, by combining the acid with some inflammable matter.

„The easiest method of obtaining this acid seemed to be, to digest the hartshorn by the acid of vitriol; and, after that, to wash off, by water, the acid of phosphorus which had then got loose from the earth. But, in this operation, every small particle of the hartshorn is soon covered by a selenitical crust, which prevents the acid of vitriol from acting any further upon it. From this circumstance, they were led to think of employing the acid of nitre; although, by using it, the process is necessarily rendered more complex.

„Calcined and well pounded hartshorn was dissolved in the acid of nitre, by the assistance of heat, till the acid could dissolve no more. This, although a saturated solution, tasted sour, which probably depended on the acid of phosphorus being set loose from the earth, and mixed with the solution

Man sieht aus diesen beinahe wie „bestellt“ anmutenden Auslassungen von J. G. Gahns Bruder, Heinrich, dass sowohl Scheele als auch J. G. Gahn selbst, Bedenken tragen mochten, über diese ihre gemeinsame Entdeckung der Zusammensetzung der Knochenerde, von sich aus, allein oder gemeinsam, etwas zu veröffentlichen und dass sie lieber beide stillschweigend jene Publikation Heinrich Gahns geschehen liessen. Jedenfalls findet sich in ihrem regen Briefwechsel<sup>10)</sup> aus jener Zeit keinerlei Hin-

physikus in Gefle, darauf erster Admiraltätsrat in Stockholm, Assessor des Collegium medicum, 1793 Mitglied und 1794 Präsident der Schwedischen Akademie der Wissenschaften. Er starb als einer der berühmtesten schwedischen Aerzte der damaligen Zeit (Vergl. „Biographisches Lexikon der hervorragenden Aerzte aller Zeiten und Völker“, 2. Auflage, Berlin—Wien, 2. 654 (1930) und das „Nordisk Familjebok Encyklopedi och Konversationslexikon, Stockholm, 8. Spalte 303 (1930), wo auch ein Bild H. Gahns zu finden ist). Als Informations-Korrespondent der Edinburger „Commentaries“ ist er in den „Commentaires“ dort bereits in Band I (London 1773, 103) erwähnt.

<sup>10)</sup> A. E. Nordenskiöld: Carl Wilhelm Scheele, Nachgelassene Briefe und Aufzeichnungen, herausgegeben von ..., Stockholm

weis auf diese Angelegenheit. Und nach dieser Quelle brachte die „Gazette Salulaire“<sup>11)</sup> eine wortgetreue Übersetzung, wobei sie allerdings aus Scheele einen „M. Schule“ machte. Nirgends, weder im englischen Original noch in der französischen Übersetzung darnach ist die Rede von der Verarbeitung der eigentlichen Knochen, sondern nur vom Hirschhorn. Erst in der Referaten-Notiz in Roziers „Observations sur la physique“<sup>6)</sup> — in der diese Entdeckung als eine solche des „M. Chéel (sic!), Chymiste Suédois, et élève de M. Bergman“ bezeichnet wird! — sind als Ausgangsmaterial ausdrücklich Knochen „soit de boef, de mouton, ou d'autres sortes d'animaux“ aufgeführt. Und ebenso ist hier als Lösungsmittel für diese Knochen „l'huile de vitriol“ empfohlen.

Der Erste, der Menschen-Knochen aufschloss, um aus solchen Phosphor zu gewinnen, war der vielseitige Herausgeber der ersten rein-chemischen Zeitschriften, Lorenz (von) Crell. In seinem „Chemischen Journal“<sup>12)</sup> berichtete Crell über seinen „Versuch, aus menschlichen Knochen einen Phosphorus zu bereiten“, wozu er eingeständenermassen durch Heinrich Gahns Veröffentlichung in den Edinburger „Commentaries“ veranlasst worden war. Er fand die menschlichen Knochen als Ausgangsmaterial für die Phosphorgewinnung ebenso geeignet wie die tierischen, und u. a. auch, dass man — im Gegensatz zu Heinrich Gahns Angaben — Knochenpulver in verdünnter Schwefelsäure auflösen könne, ohne eine „selenitische Rinde“ (= CaSO<sub>4</sub>) als lösungshindernden Überzug auf den Knochen zu bemerken<sup>13)</sup>.

Hatte schon Heinrich Gahn — wie oben rezipiert — bemerkt, dass die abgestumpft-gesättigte Lösung von Knochenerde in Salpetersäure noch sauer schmeckt, so fand sich Berthollet 1782, beim Versuch zur Bestimmung der Phosphorsäure in den Knochen (durch Lösen derselben in HNO<sub>3</sub>, Fällen des Ca mit Alkalien und der Säure im Filtrat davon vermittelst Hg-Lösung) betrogen; „die Knochenerde, die ich fällte, verband sich von neuem mit der Phosphorsäure, und was also niedergefällt, ist keine blosse

(1892). Briefe Scheeles an J. G. Gahn u. a., vom Aug. 1770 bis April 1775 befinden sich darin auf Seite 87—162. Scheele war um jene Zeit zu glücklich, um seine stille Verstimmung (die sich noch 1771 in dem Passus: „dass die Knochenerde, nach einer kürzlich gemachten Entdeckung, aus Kalkerde und Phosphorsäure besteht“, dem Kundigen bemerkbar machen musste und muss) noch weiter zu erfinden. Er schrieb z. B. am 26. Dez. 1774 aus Upsala an Gahn über seine soeben erfolgte Anstellung in Köpning: „Hochgeehrter Herr, mein werthester Freund! O wie glücklich bin ich! Keine Sorge für Essen und Trinken, keine Sorge für Wohnung, keine Sorge für meine pharmaceutischen Laborationen und für die Anfertigung der Defecta — denn dies ist nur ein Spiel für mich. Aber neue Phänomene zu erklären, dies macht meine Sorgen aus, und wie froh ist der Forscher, wenn er das so fleissig Gesuchte findet, eine Ergötzung wobei das Herz lacht...“ Glücklicher Forscher Scheele!

<sup>11)</sup> No. 40, Jeudi 5 octobre 1775, 4. Spalte 1/2.

<sup>12)</sup> 1 Lemgo 1778, 23—29 und Fortsetzung 2, Lemgo 1779, 137—151. In der (nachträglich geschriebenen) „Vorrede“ zum 1. Theil, bemerkt Crell zu diesen seinen Versuchen: „Die Versuche über den Phosphorus dienen theils zur Bestätigung der unter uns noch nicht öffentlich bekannten Verfahrensart des Herrn D. Gahns, theils zeigen sie, dass man auch aus menschlichen Knochen (wie man, der Analogie nach, vermuthen konnte) gewiss Phosphorus enthält“. Vergl. auch Act. Acad. Erford. ad a. 1778 & 1779. Erfurt 1780, ferner auch Crells Chem. Ann. 1785, Stück 12.

<sup>13)</sup> A. e. a. O., 143 (im 17. Versuch).

sondern eine mit Phosphorsäure getränkte Kalkerde; will man also die Kalkerde aus den Knochen haben, so muss man damit anfangen, sie mit Vitriolsäure zu verbinden, den Selenit, der sich bildet absondern, und die Erde daraus niederschlagen" <sup>14)</sup>). Dieses Verhalten des Monocalciumphosphats, das schon frühe zur Annahme einer neuen, der „Elfenbeinerde“ geführt <sup>15)</sup>, sollte Jeremias Benjamin Richter, den Vater der Stöchiometrie, zur Bestätigung der utopischen „Aguste“ (= Agusterde) Trommsdorffs zweimal verführen <sup>16)</sup>, trotzdem Andr. Gust. Ekeberg <sup>17)</sup> in seiner für den Doktoranden A. Bergsten bestimmten, klassisch zu nennenden „Dissertatio Chemica De Calce Phosphorata“ <sup>18)</sup> schon 1793 diesen Richterchen Lapsus richtig und den Chemismus bei der Fällung des Calciummonophosphats klar gestellt hatte und ferner 1797 die Bürger Fourcroy u. Vauquelin in Paris in ihrer Arbeit über das „Resultat der Erfahrungen über zwey verschiedene Zustände der phosphorsauren Kalkerde, über die Zerlegung der Knochen und die Bereitung des Phosphors“ <sup>19)</sup> das Wesen des „phosphate acidule de chaux“ und noch in demselben Jahre auch George Pearson in London in seinen „Versuchen und Beobachtungen über die Bestandtheile und Eigenschaften der Harnabsätze“ <sup>20)</sup> die Eigenschaften des „acidulous phosphate of lime“ aufgeheilt hatten. Pearson prägte bei der Gelegenheit auch als Erster die Bezeichnung „Superphosphate“, lange vor Lawes (1842) bzw. James Murray (1841) <sup>21)</sup>.

Berlin, Nov. 1931.

<sup>14)</sup> Mém. Acad. roy. Paris 1782, 602—607, deutsch übersetzt in Crells Chem. Ann., 1, 337 (Helmstädt 1789).

<sup>15)</sup> Wenzels Lehre von der Verwandtschaft der Körper, Dresden 1777, 71 u. a. a. O.

<sup>16)</sup> J. B. Richter, Ueber die neueren Gegenstände der Chemie, I, Breslau-Hirschberg-Lissa, 1800, „Vorbericht“ Seite 718. Vergl. noch Neues Allgem. J. Chem., herausg. von Gehlen, I, 457—459 (1803), die Korrespondenz-Zuschriften von C. F. Bucholz bzw. von Trommsdorff, der u. a. da schreibt: „... der phosphorsaure Kalk hat schon einmal Richter getäuscht, dann mich, und dann abermals Richter... Ich muss gestehen, dass ich jetzt... auf die Stöchiometrie misstrauisch geworden bin. Herr D. Richter mag das Rätsel lösen, ich kann es nicht. Der sogenannte Agustit kommt nun in das Apatitgeschlecht und führt den Namen Apatit (Trügling) mit Recht, da er Mineralogen und Chemiker getäuscht hat.“

<sup>17)</sup> Der spätere Entdecker der Tantalsäure, der von 1767—1813 lebte und seit 1794 Adjunkt der Chemie an der Universität Upsala war. Ein Miniaturbild von ihm ist im „Svenskt Biografiskt Handlexikon“, Stockholm, Bd. I, Bd. I, 284 (1906) zu finden.

<sup>18)</sup> Quam... publicae censurae submitunt... Upsaliae. 4<sup>o</sup>. 12 Seiten. Einen deutschen Auszug aus dieser lateinischen Schrift lieferte Crell in seinen Chem. Ann. 1, 323—335 (1798) und daraus ein kurzes Referat A. N. Scherer in seinem Allgem. J. Chem., Leipzig 1801, 622/23.

<sup>19)</sup> Erschienen im J. Pharm. 1, No. 9, 68 (6 Okt. 1797), Deutsch in Trommsdorffs J. Pharm. 6, 272—282 (Leipzig 1799), ferner in Scherers Allgem. J. Chem. 2, 699—706 (Leipzig 1799).

<sup>20)</sup> Phil. Trans. 1, 17 (London 1798), („Read Dec. 14 1797“). Deutsch in Scherers Allgem. J. Chem. 1, 38—84 (speziell 42) (Leipzig 1798) und in Crells Chem. Ann. 1, 297—308, 384—400 und 474—490 (Speziell 300—302) (1798).

<sup>21)</sup> Vergl. hierzu meinen Aufsatz über Unerkannt-Unbekanntes zur Wiegen Geschichte des Superphosphates, in der „Superphosphate“ von 1932.

## CACAOBOTER

door

B. J. A. NIJDAM.

Over cacaooter is de laatste jaren nogal veel geschreven en gewreven.

Fabrikanten van cacaooter volgens de persmethode, die gevaar voor hun ondernemingen zagen ontstaan door de opkomst van nieuwe fabrieken, welke vloeistof-extractie toepasten, ageerden heftig en lieten vele scherp afkeurende artikelen schrijven, o. a. door chemici, tegen cacaooter, die op andere wijze dan de „oude methode“ (het persen) was gewonnen. Speciaal in Duitschland is daar heel wat over te doen geweest en door verwarring stichtende wijze van schrijven is het gelukt, velen den indruk bij te brengen, dat het in Duitschland niet geoorloofd zou zijn geëxtraheerde cacaooter in chocolade te verwerken, gelijk het ook gelukte een zekere „stemming“ tegen geëxtraheerde cacaooter te doen ontstaan.

Het schijnt niet veel gescheeld te hebben, of men had bij onze burens de overheid er toe gebracht, het gebruik van en den handel in andere dan door persing gewonnen cacaooter werkelijk te verbieden.

Natuurlijk werd het meest over cacaooter geschreven in de vakbladen dezer branche en daar die bladen geen meening durfden publiceeren, welke inging tegen de den ouden fabrikanten aangename opvatting, was het moeilijk beter inzicht te doen doorbreken.

In Nederland was gevaar voor verbod of zelfs achteruitstelling van geëxtraheerde cacaooter betrekkelijk gemakkelijk en spoedig bezworen, doordat de autoriteiten argumenten voor en tegen aanhoorden en overwogen. Hier had de weigering tot opneming van artikelen ten gunste van geëxtraheerde cacaooter dus al heel weinig gevolgt.

In Duitschland hebben de beschouwingen van voorstanders der „nieuwe richting“ in de Seifensieder-Zeitung 1930—1931, Alg. Oel- & Fett-Zeitung 1930—1931 en andere tijdschriften (die wel objectief tegenover de kwestie stonden, niet van een betrokken groep afhankelijk waren en dus geen reden hadden een afwijkende meening te onderdrukken), naar het schijnt uitgewerkt, dat het bijna gegeven verbod niet of althans nog niet tot stand kwam.

Uit het artikel van den Heer J. Visser <sup>1)</sup> blijkt niet, dat hij met de verhandelingen over cacaooter in de twee laatste jaargangen van genoemde bladen bekend is. Het schijnt integendeel, dat hij zich heeft laten beïnvloeden door luidruchtige beweringen der Deutsche Cacao-vakbladen.

Tusschen zijn overzicht van bepalingen en opvattingen verspreid, geeft de Heer Visser verscheidene eigen beweringen, die vrijwel met die der aangeduide bladen overeenkomen.

Daar ik meen, dat deze beweringen vrijwel volledig weerlegd zijn in de verhandelingen in voornoemde tijdschriften, acht ik het voorloopig overbodig daarop hier nu weer opnieuw in te gaan.

Zou de Heer Visser nieuwe argumenten te berde

<sup>1)</sup> Chem. Weekblad 29, 40 (1932).

brengen, dan zou het mogelijk nut kunnen hebben op de zaak terug te komen.

Interessant in het artikel van den Heer Visser is zijn mededeeling dat: „wij moeten besluiten dat onder cacao-boter door den Ned. Wetgever verstaan wordt het vet, zooals dat in de cacao-boonen aanwezig is, met alle eigenschappen daaraan verbonden en dat in dezen toestand, na zoo goed mogelijke reiniging en verdere behandeling der boonen, *door persing wordt verkregen*” (cursivering van mij N.).

Ik kan mij niet voorstellen, dat het nut heeft de eigenaardige constructie van den Heer Visser om tot zijn besluit te komen onder de loupe te nemen. Ik meen te kunnen volstaan met de vraag, of dan onze keuringsdiensten en warencommissie al die jaren, gedurende welke er in Nederland cacao-boter geëxtraheerd en over de geheele wereld verbruikt is, geslapen hebben.

Ten slotte zou ik den Heer Visser willen vragen, wat hij verstaat onder cacao-boter, „door chemische bewerking ontstaan”. Die ken ik niet, tenzij de Heer Visser alle cacao-boter bedoelt, omdat alle cacao-boonen „chemische bewerkingen” ondergaan, maar dan heeft zijn aanduiding geen zin.

Misschien kan het nut hebben, dat de Heer Visser het door mij laatstelijk ter zake geschrevene eens doorleest in de Seifensieder-Zeitung, 57e jaargang, 1931, bldz. 680—698—712—728, Nos. 41—44.

Wageningen, 20 Januari 1932.

665.355.97

### CACAOBOTER.

Op pag. 40 en volgende van het Chem. Weekblad van dit jaar komt een artikel van den heer J. Visser voor, waartegen enkele bezwaren te maken zijn. De schrijver zegt: „Verder bepaalt het Oliën- en „Vettenbesluit van 24 Sept. 1926, S. 399, in Art. 4 „ten 5de: Cacao-boter is de aanduiding uitsluitend „voor het vet uit cacao-boonen.

„Daaruit moeten we besluiten, dat onder cacao-„boter door den Ned. Wetgever verstaan wordt „het vet, zooals dat in de cacao-boonen aanwezig „is, met alle eigenschappen daaraan verbonden.... „Dat wil dus zeggen, dat cacao en chocolade-„producten ook geen extractie- of geraffineerde „extractieboter. mogen bevatten, omdat deze „niet „meer de eigenschappen bezit van cacao-boter, zoo-„als die in normale cacao-boonen aanwezig is”.

Volgens de meening van ondergeteekende kan men echter onmogelijk zeggen, dat de eigenschappen, die geperste boter dankt aan de bijmenging van kleine hoeveelheden stoffen, zooals die bij het persen met de boter meekomen, eigenschappen zijn van de cacao-boter, zooals die in normale cacao-boonen aanwezig is. Evengoed zou men dan kunnen verlangen, dat de boter de eigenschappen bezat, die ze danken zou aan het medekomen van stoffen bij de benzine-extractie.

Zuivere cacao-boter behoort noch smaak, noch reuk of kleur te bezitten, welke door stoffen, die bij persing medegaan, eraan gegeven worden. Wanneer die

stoffen zeer gering in hoeveelheid zijn, zal men er volgens de wet geen bezwaar tegen mogen maken; het is dan zelfs mogelijk, dat men ze eene aangename bijkomstigheid oordeelt, maar het zal niet aangaan, tegen het zuiverdere product, dat deze smaak-, reuk- en kleurstoffen niet bevat, en, zooals goede extractieboter ook van de ongewenste bijmenging van zuren minder bevat, op grond van de wet bezwaar te maken. Alleen wanneer aan te toonen was, dat de oplosmiddelen, bij de extractie gebruikt, niet volkomen verwijderd waren, zou men tegen extractieboter op grond van de wet bezwaren kunnen aanvoeren.

Misschien kwam de Heer Visser tot zijne opvatting, door te meenen, dat bij de extractie door chemische werking vetten ontstaan. Immers hij zegt op pag. 40: „Uitzondering op deze definitie zou . . . gemaakt kunnen worden voor cacao-boter door chemische werking ontstaan uit cacao-kernen”. Maar dit zal wel niet meer dan schijn zijn. De Heer Visser zal hier wel bij vergissing „door chemische werking ontstaan” geschreven hebben in plaats van „door oplosmiddelen afgescheiden”.

Meent de handel, dat zuivere cacao-boter en daarmee bereide cacao- en chocoladeartikelen bij het publiek gewilder zullen zijn dan zuivere cacao-extractieboter, dan is het zijn goed recht deze artikelen te eischen of, wanneer hij deze levert; daar den nadruk op te leggen, maar geen uitlegging van de bestaande wet zal aan zuivere cacao-extractieboter, bereid uit zuivere cacao, den naam van cacao-boter kunnen weigeren.

G. C. A. VAN DORP.

Katwijk aan Zee, Jan. 1932.

532.7

### OSMOSE.

Naar aanleiding van mijn voordracht over osmose in de vergadering van de Nederlandsche Chemische Vereeniging te Amsterdam op 29 Dec. j.l., werd mij door eenigen de vraag gesteld, waar deze onderzoekingen en beschouwingen zijn gepubliceerd. Men vindt deze in: 1. Chem. Weekblad 26, 306 (1929); 2. Rec. trav. chim. 48, 393, 926 (1929); 50, 221, 883 (1931); 51, 51 (1932) en eene mededeeling in het volgende Februarinummer; 3. J. Gen. Physiol. 11, 701 (1928); 12, 555 (1929); 13, 335 (1930); 4. Verslagen of Proceedings der Koninklijke Akad. van Wetenschappen te Amsterdam: verschillende reeksen, waarvan enkele thans nog worden voortgezet; de eerste mededeeling vindt men in Verslagen 33, 588 (1924) of Proceedings 27, 701 (1924); de volgende zijn met behulp van de registers gemakkelijk te vinden; 5. G. Berkhoff, Diss. Leiden (1929); J. P. Werre, Diss. Leiden (1931) en eenige andere, die binnenkort volgen.

Voor eene eerste lezing neme men het artikel in het Chem. Weekblad (l. c.) en de daarin aangehaalde verhandelingen.

F. A. H. SCHREINEMAKERS.

## BOEKAANKONDIGINGEN.

54:92 L

Lavoisier, by J. A. Cochrane. London, Constable & Co., Ltd.; 1931, XII + 264 pp., 13 × 19 cm, 9 illustraties buiten den tekst, geb. 7 sh. 6 d.

Het is merkwaardig, dat van Lavoisier, van wien eerst in 1900 een standbeeld in Parijs werd opgericht en over wien slechts één goede biografie verscheen (van Grimaux, in 1888) thans, betrekkelijk kort na elkaar, twee levensbeschrijvingen zijn uitgegeven, zonder dat een of andere herdenking daartoe aanleiding was. In 1928 verscheen een boekje over Lavoisier, door L. en D. Leroux \*) en thans ligt boven vermeld werk voor ons.

Ook van dit boek gaat groote bekoring uit. Wij lezen van den studieuzen jongen man, die op 25-jarigen leeftijd tot lid der Académie des Sciences werd gekozen en voor dat lichaam rapporten uitbracht van uiteenlopenden aard; wij lezen dat hij in 1768 tevens tot de gehate Ferme Générale toetrad, die veel van zijn werkkraft en tevens van zijn trouw en eerlijkheid verlangde; dat hij op 28-jarigen leeftijd de 14-jarige Marie Paulz huwde, die na zijn dood, de echtgenoot van graaf Rumford werd; dat hij in 1775 lid werd van de buskruitcommissie en ook als zoodanig verdienstelijk werk leverde; dat hij in het Arsenal ging wonen en daar tot 1791 zijn beroemde experimenten deed; dat de ontdekking van Priestley voor hem de aanleiding werd om de phlogistontheorie te bestrijden, waarbij hij niet steeds voldoende eer toekende aan Priestley of aan Black, Cavendish en anderen; dat hij, die het phlogiston in den ban deed, niettemin bleef vasthouden aan de imponderabele warmtestof. Ook het tragisch einde van Lavoisier's werkzaam leven wordt uitvoerig beschreven.

Druk en uitvoering van dit onpartijdig geschreven werk zijn zeer goed.

A. Slingervoet Ramondt.

\* \* \*

5(05)

Science Progress, a quarterly review of scientific thought, work and affairs, No. 102, 188 pp., 15 × 23 cm. John Murray, London, October 1931, 7/6 net; jaarlijks per post 31/2.

Voor chemici blijft het nieuws ditmaal beperkt tot zuivere physica en organische chemie, waarvan een aantal kleine referaten samengevoegd zijn tot één geheel. De artikelen bevatten een fysisch-historische bijdrage van S. A. Dymont: The Laplace correction (10 pp.) en een overzicht van nieuwere literatuur door H. R. Lang: Recent experiments on some thermal and other properties of petroleum oils (9 pp.). Zeer interessant zijn eenige der essay-reviews, waaronder „The old, the new and the timeless” van W. Scott, naar aanleiding van de nieuwe uitgave van de werken van Hamilton en „The conduction of electricity by metals”, naar aanleiding van het boek van Hume-Rothery: „The metallic state: electrical properties and theories”. Een aantal gewone recensies besluiten dit nummer.

H. W. Herreillers

\* \* \*

54:92 P

A Life of Joseph Priestley, by Anne Holt. Londen, Oxford University Press, Humphrey Milford, 1931, 211 pp., 12 × 19 cm, geb. 8/6.

Een vlot geschreven, prettig leesbare beschrijving van het leven en de lotgevallen van dezen revolutionairen dominee. Vooral de Birminghamsche opstootjes zijn uitvoerig behandeld. Miss Holt geeft in het voorwoord speciaal aan, dat het niet alleen haar bedoeling was, den geleerde te schetsen, maar ook den filosoof, theoloog en politicus. En als men het boek doorgelezen heeft,

\*) Zie Chem. Weekblad 26, 176 (1929).

dan vraagt men zich af, of deze pamfletten schrijvende, politiseerende dominee niet beter in zijn graf had kunnen blijven rusten. Het is dezelfde man, die de zuurstof ontdekte en door één geniale kunstgreep tal van andere gassen, en dus hadden wij ons hem gaarne anders voorgesteld.

J. van Alphen.

\* \* \*

616—074:545.83(022)

Mikromethodik, Quantitative Bestimmung der Harn-, Blut- und Organbestandteile in kleinen Mengen für klinische und experimenteele Zwecke von L. Pincussen. Verlag Thieme, Leipzig, 5. Aufl., 1930, 223 pp., 13 × 19 cm, kart. RM. 7.50.

Dit boekje is kennelijk bedoeld als een handleiding in het laboratorium. Het bevat een keuze uit de dikwijls talrijke gepubliceerde methoden, zonder uiteraard verder toe te lichten, waarom de aangegeven methode de voorkeur verdient boven andere. Vele, zoo niet de meeste, voorschriften zijn door den schrijver zelf opgesteld en in zijn instituut uitgewerkt. Voor hen, die zich met dergelijke bepalingen bezig houden en vertrouwd zijn met deze dikwijls snelle microchemische manipulaties, een kostbaar werkje.

J. F. Reith.

\* \* \*

530.145(022)

A. March, Die Grundlagen der Quantenmechanik, 2. umgearb. Aufl. von Theorie der Strahlung und der Quanten, mit 6 Fig. im Text, 293 pp., 15 × 23 cm; J. A. Barth, Leipzig, 1931, RM. 26.—.

Sinds de opstelling der quantenmechanika met de aanneming van twee vektoren door S. Goudsmit en G. E. Uhlenbeck in 1925 in plaats van één enkele, aan welke later door hen de fysische beteekenis van den baan- en rotatie-impuls werd toegekend, is de literatuur op dit gebied enorm gestegen, zoodat het geen verwondering baart, dat de theoretische ontwikkeling van dit zoo jonge vak menigen bestudeerder der moderne physika naar werken doet vragen, welke hem over de hoofdpunten dezer merkwaardige golftheorieën de noodzakelijke inlichtingen verschaft. Dit werk van March is een tweede omwerking van één in 1919 verschenen boek en voldoet aan de bovengenoemde eischen, hoewel toch ook voor dit meer elementaire werk de grondslagen der klassieke theorie als bekend moeten worden aangenomen. Uitvoerig wordt besproken de quantenmechanika in matrijzenvorm en de toepassingen bij niet-ontaaarde en ontaaarde systemen (dispersie en strooiing van het licht), waarbij de theorie van Kramers en Heisenberg haar plaats vindt naast een behandeling van het Raman-effect.

Met het oog op den omvang van het werk werden de relativistische mechanika, en ook het Zeeman- en Starkeffect weggelaten en hiervoor naar de handboeken verwezen.

Ondanks zorgvuldige revisie zijn toch hier en daar eenige onduidelijkheden en drukfouten blijven staan: de transformatie van een oneindig uitgebreid golfveld door superpositie tot een eindig is bijv. overgeslagen, op p. 91 is de orthogonaliteit der  $\chi_1$ -functie niet genoemd, enz.

Evenwel doen deze kleinigheden geen afbreuk aan het geheele werk, vooral de behandeling der waarschijnlijkheidsamplitudo's munt door duidelijkheid uit. In het kort, een uitstekende inleiding voor een ieder, die op de hoogte wenscht te komen van de moderne golftheorieën.

G. Elsen.

\* \* \*

545.2(021)

Prof. Dr. I. M. Kolthoff, Die Massanalyse, Teil II, 2. Auflage, 612 pp., 14 × 22 cm; Berlin, Julius Springer, 1931, RM. 28.—, geb. RM. 29.40.

We mogen ons verheugen, dat ook van het 2de deel van Kolthoff's Massanalyse de 2de druk zoo spoedig op

den 1sten (1928) is gevolgd, waardoor de Schr. gelegenheid gevonden heeft om den inhoud met het zakelijk deel van de literatuur der laatste drie jaren uit te breiden.

Het verdient wel even opgemerkt te worden, dat de standaardwerken op het gebied der titreeranalyse steeds uit handen van pharmaceuten zijn gekomen, vermoedelijk doordat deze soort van quantitative analyse bij het onderzoek van geneesmiddelen veel toepassing vindt. Het eerste algemeene werk op dit gebied was het „Lehrbuch der chemischen Titriermethode“ van Fr. Mohr (apotheker te Coblenz, later hoogleraar te Bonn), dat in 1855 verscheen, vele drukken beleefde, maar thans verouderd is. Daarna kwam in 1913 het algemeene leerboek van H. Beckurts (van het pharmaceutische Instituut te Braunschweig), waarvan onlangs (1930) een tweede druk verscheen, waarin trouwens vele nieuwe methoden uit Kolthoff's boek zijn overgenomen. Het maakt sterk den indruk, dat Kolthoff's Massanalyse op het gebied der chemische titreeranalyse wel het allermeeest opgang maakt. Dat verdient het boek dan ook ten volle. Dit tweede deel omvat „Die Praxis der Massanalyse“ en inderdaad kan men op elk gebied in dit boek de beste methode aangegeven vinden, en daarvan niet alleen het voorschrift der uitvoering, maar ook de kritische en theoretische toelichting, zoo noodig met verwijzing naar het 1e deel (Die theoretischen Grundlagen, 2. Auflage, 1930).

De algemeene opzet van het boek is onveranderd gebleven; daarvoor mag verwezen worden naar de aankondiging van den eersten druk in 1928.

De typografische uitvoering is onberispelijk, waarbij door het afdrukken der voorschriften met een kleiner lettertype gezorgd is, de zoo noodige plaatsruimte nuttig te gebruiken.

N. Schoorl.

\* \* \*

542.97 : 541.183(022)

Dr. Erwin Sauter, Heterogene Katalyse, Ergebnisse der neueren Entwicklung der chemisch-physikalischen Erforschung der durch Grenzflächen beschleunigten chemischen Reaktionen. Wissenschaftliche Forschungsberichte, naturwissensch. Reihe, Band 23; Th. Steinkopff, Dresden, Leipzig, 1930; 80 pp., 15 × 22 cm, 15 fig., RM. 6.—, geb. RM. 7.20.

De schrijver beschouwt de heterogene katalyse uitsluitend in verband met adsorptieverschijnselen. Eerst wordt een uiteenzetting gegeven van de sorptieve eigenschappen van een katalysator in verband met de bereiding en verdere behandeling, en de vergiftiging van katalysatoren; dan volgen de verschillende theorieën over de sorptieverschijnselen en de daaruit voortvloeiende reactiesnelheden, de activeeringswarmte, en ten slotte wordt een beschrijving gegeven van de bepaling van een adsorptie-isotherm en van enkele andere experimenten. In zeer beknopte vorm, waardoor dikwijls veronderstellingen den indruk maken van vaststaande feiten, geeft dit boekje een aardig overzicht over wat er in de laatste jaren op dit gebied gepubliceerd is. De uitvoering is goed.

A. E. Korveze.

### CHEMISCHE KRINGEN.

*Amsterdamsche Chemische Kring.* In de op 20 Januari i.l. gehouden Algemeene Vergadering traden Dr. E. H. Buchner, Ir. J. S. Schippers en Ir. J. Tielrooy af als bestuursleden en, daar zij zich niet herkiesbaar stelden, werden in hun plaats met algemeene stemmen gekozen: Dr. C. P. A. Kappelmeier, Dr. H. Gerding en Dr. T. van der Linden. Ir. Malotaux werd herkozen. Het Bestuur stelde zich nu als volgt te samen: Dr. C. P. A. Kappelmeier, voorzitter, Dr. H. Gerding, secretaris (Nieuwe Keizersgracht 48), Ir. R. N. M. A. Malotaux, penningmeester en Dr. T. van der Linden, vice-voorzitter.

Als leden van den Raad van Overleg werden benoemd: Dr. C. P. A. Kappelmeier en Dr. A. van Raalte; als plaatsvervangers resp. Dr. C. A. Lobry de Bruyn en Prof. Dr. J. P. Wibaut.

\* \* \*

*Delftsche Chemische Kring.* Op Donderdag 4 Febr. a.s., 's avonds te 8 uur, zal Drs. J. Hoekstra in Hotel „Central“ spreken over: „Nieuwe methoden voor het onderzoek van de electrolyse“.

\* \* \*

*Leidsche Chemische Kring.* Vergadering op Vrijdag 12 Februari des avonds te 8 u. in het Organisch-chemisch Laboratorium der Universiteit, Hugo de Grootstraat 25, Prof. Dr. C. J. van Nieuwenburg en Mej. Ir. G. Dulfer zullen een voordracht met demonstraties geven over „Systematische kwalitatieve analyse met behulp van moderne druppelreacties“.

\* \* \*

*Nijmeegsche Chemische Kring.* In de vergadering van Dinsdag 5 Januari 1932 sprak Dr. A. van Rossem (Delft) over: „Keuring van rubberartikelen, hare wetenschappelijke grondslagen en praktische toepassing“.

Deze lezing was ongeveer dezelfde als die, welke al eerder door spr. gehouden werd voor den Chemischen Kring te Breda, zoodat voor het verslag verwezen kan worden naar het Chemisch Weekblad van 7 Februari 1931, blz. 106.

### PERSONALIA, ENZ.

Aan de Technische Hoogeschool te Delft zijn geslaagd voor het ingenieursexamen voor scheikundig ingenieur de heeren J. D. Banting, G. J. F. Breedveld, R. Engelberts, H. A. Franken en J. M. Hoeffelman.

\* \* \*

Aan de Universiteit te Groningen is bevorderd tot doctor in de wis- en natuurkunde, op proefschrift „De toepassing van furfurool en andere furoolen in de analytische chemie“, de heer M. Wagenaar, geboren te Utrecht.

\* \* \*

Aan de Universiteit te Utrecht is met lof bevorderd tot doctor in de wis- en natuurkunde, op proefschrift „De metastabiliteit van stoffen als gevolg van dispersie“, de heer H. Goedhart, geboren te Arnhem.

\* \* \*

Aan de Universiteit te Leiden zijn geslaagd: voor het candidaatsexamen wis- en natuurkunde F mejuffrouw J. L. Robert en voor het candidaatsexamen wis- en natuurkunde E de heer P. N. Degens.

\* \* \*

Ing. D. J. W. Kreulen, toegelaten als privaats-docent in de chemie en technoloëie der brandstoffen aan de Rijksuniversiteit te Utrecht, stelt zich voor, zijn colleges te openen met een openbare les op Maandag 15 Februari 1932, des namiddags 4 uur precies, in het klein-auditorium, Universiteitsgebouw, Domplein.

\* \* \*

In een vergadering van de Natuur-Philosophische Faculteit der Amsterdamsche Studenten heeft op 27 Januari Prof. Dr. J. P. Wibaut gesproken over: „Indrukken over chemisch onderwijs en chemisch onderzoek in de Vereenigde Staten“.

\* \* \*

Dr. J. R. Katz heeft op 12 en 13 Januari, op uitnodiging van het Institut des Hautes Etudes de Belgique, te Brussel gesproken over „Roentgenspectrographie der hoogmoleculaire stoffen“ en „Roentgenspectrographische verschijnselen bij de rekking van rubber“.

\* \* \*

Op daartoe ontvangen uitnodiging zal Dr. P. Schoenmaker, bedrijfschef der Electrodenfabriek der N.V. Willem Smit & Co.'s Transformatorenfabriek te Nijmegen, op 5 Februari a.s. voor het Ausseminstitut der Technischen Hochschule te Weenen voordracht houden over „Festigkeitseigenschaften von Schweissen“, en op 8 Februari a.s. voor de Oesterreichische Ingenieur- und Architekten-Verein te Weenen over hetzelfde onderwerp.

\* \* \*

*De faculteit als eenheid.* Tegen versnippering in de wetenschappelijke vorming. De klacht wordt wel eens geuit dat bij de toenemende specialiseering der wetenschap, de beoefenaren van de verschillende onderdeelen van éénzelfde studievak elkaar uit het oog verliezen, met als gevolg daarvan een soort wetenschappelijke geborneerdheid. Om hierin voor de faculteit der natuurwetenschap te voorzien, zullen in 1932 te Utrecht een

reeks lezingen georganiseerd worden, met het doel meer bekendheid te geven aan het natuurwetenschappelijk onderzoek, dat in de verschillende Utrechtsche laboratoria verricht wordt. In het bijzonder zal hierbij de aandacht gevestigd worden op de problemen die er momenteel aan de orde zijn en op de gevolgde werkmethode. Deze lezingen, die in de eerste plaats bedoeld zijn voor buiten het speciale vak staande filosofische studenten, zullen eens in de vier weken gehouden worden. Men hoopt hierdoor te bewerken dat de verschillende studierichtingen in éénzelfde faculteit onderling meer bekend en gewaardeerd zullen worden.

De reeks lezingen zal 29 dezer geopend worden door Prof. Dr. L. S. Ornstein, die alsdan in het Fysisch Laboratorium spreken zal over de inrichting, het wetenschappelijk onderzoek en de werkmethode in genoemd laboratorium; na afloop zal een rondgang door het laboratorium gemaakt en eenige proeven zullen gedemonstreerd worden. (N. R. Ct.)

Naar de N. R. Ct. verneemt zal de N.V. Chembouw, een dochteronderneming van de N.V. Vereenigde Nederlandsche Chamottefabrieken te Geldermalsen, welke zich tot nu toe uitsluitend bezig hield met het aanbrengen van zuurvaste bescherm-lagen voor apparaten, vloeren e.d., voortaan ook de kisten en massa's, welke hiervoor noodig zijn, zelf vervaardigen.

Tot nu toe werden deze speciale praeparaten uit Duitsland ingevoerd. Thans heeft de N.V. Chembouw de betreffende licenties gekocht en zal deze producten, waarvan asphalten, zwavel, rubber, benzine en verschillende mineralen de voornaamste grondstoffen zijn, in Nederland vervaardigen. Het jute-weefsel wordt eveneens van een Nederlandsche fabriek betrokken.

#### TER BESPREKING ONTVANGEN BOEKEN.

(aanvragen te richten tot de Redactie).

- K. Linderström—Lang and H. Holter, Contributions to the histological chemistry of enzymes I: The estimation of small cleavages caused by enzymes. Compt. Rend. Lab. Carlsberg 19, No. 4.
- N. Nielsen, The effect of Rhizopin on the production of matter of Aspergillus Niger. Compt. Rend. Lab. Carlsberg, 19, No. 5.
- C. Engler und H. Höfer, Das Erdöl, 3. Bd, 1. Teil: K. Glinz, Gewinnung des Erdöl durch Bohren; G. Schneiders, Gewinnung des Erdöls durch Schachtbau. Leipzig, S. Hirzel, 1932, 262 blz., 200 fig.
- J. Dawson, Belting and its application. London, Chapman & Hall, 1930, 194 blz., 167 fig.
- L. Heim und F. Skell, Anleitung zur Mikrophotographie, auch mit einfachen Einrichtungen. Jena, G. Fischer, 1931, 92 blz., 38 fig.
- Methoden van onderzoek aan het Rijkslandbouwproefstation voor Veevoederonderzoek te Wageningen. Ministerie van Binnenlandsche Zaken en Landbouw, 1931, 24 blz.
- O. Kausch, Handbuch der künstlichen plastischen Massen. München, J. F. Lehmanns Verlag, 1931, 353 blz.
- Index to A. S. T. M. Standards and tentative standards. Philadelphia, American Society for Testing Materials, Sept. 1931, 102 blz.

#### CORRESPONDENTIE, ENZ.

B. te 's G. Over smeren en smeermiddelen (theoretisch en praktisch) noemt men ons de volgende boeken: 1. Archbutt & Deeley, Lubrication and lubricants (a treatise on the theory and practice of lubrication and on the nature, properties and testing of lubricants), 5th ed., 1929, 650 pp.; 2. Falz, Grundzüge der Schmiertechnik, Berechnung und Gestaltung vollkommen geschmierter gleitender Maschinenteile, 2. Aufl., 1931, 326 pp. (121 fig.). Verder: Ehlers, Schmiermittel und ihre richtige Verwendung, 1928; Woog, Contribution à l'étude du graissage, 1927; Boswell, The theory of film lubrication, 1928, enz.

v. V. te U. "Zie voor boeken over filtreren ook de „rubriek voor handel en industrie" in dit nummer.

E. te G. Daar de omvang, vastgesteld voor den jaargang 1931 van het Chem. Weekblad, niet overschreden mocht worden, bleven vrij veel handschriften liggen tot het einde van 1931. Thans zijn alle naar de Drukkerij gezonden, na persklaar te zijn gemaakt. Daar voorloopig afleveringen van 16 blz. worden samengesteld, kan de achterstand spoedig zijn ingehaald.

v. L. te T. Het Chem. Weekblad (zowel de voor het binnenland als de voor het buitenland bestemde exemplaren) wordt steeds des Vrijdagsmiddags vóór 6 uur ten postkantore van den Helder bezorgd. De expeditie van den Helder geschiedt, volgens mededeeling van het Postkantoor, hetzij gedeeltelijk met den trein, welke omstreeks 7 uur vertrekt of wel met dien, welke te 9.30 's avonds vertrekt.

*Chemische Arbeidsbeurs.* Zij, die tijdelijke werkzaamheden hebben op te dragen (literatuurstudie, uitwerken van procédés, assistentie bij wetenschappelijk en praktisch onderzoek, enz. enz.), gelieven zich te wenden tot den hoofdredacteur, die over een dossier in zake werklooze chemici beschikt.

*Buitenlandsche vacatiecursussen voor chemici.* De N.V. v/h J. C. Th. Marius, Utrecht, deelt ons mede, dat een vacatiecursus in spectroscopie, interferometrie, nephelometrie en refractometrie onder leiding van Prof. Dr. P. Hirsch en Dr. F. Löwe te Jena plaats zal vinden van 10—16 Maart 1932. De cursus bestaat uit 2 deelen; deelneming aan het eerste deel kost RM. 20.— en aan het tweede deel RM. 30.—. Desgewenscht is genoemde firma bereid belangstellenden omtrent het programma in te lichten. De aanmelding tot deelneming moet uiterlijk 7 Maart geschieden aan den Heer A. Kramer te Jena, Schützenstrasse 72, die desgewenscht ook zorgt voor onderdak, hetzij in privéwoningen (studentenkamers) of in hotels.

Naar aanleiding van een desbetreffende vraag deelt de N.V. Polak & Schwarz's Essencefabrieken te Hilversum ons mede, dat de jaargangen 1929, 1930 en 1931 van het tijdschrift „Food Manufacture" in de bibliotheek aldaar te raadplegen zijn en mogelijk ook wel uitgeleend kunnen worden.

Teneinde de Redactie-onkosten niet onnoodig te verhoogen, sluite men *porto* in, indien men beantwoording van vragen per brief verwacht.

*Bibliographie néerlandaise.* Men wordt verzocht titels van verhandelingen, te vermelden in deze rubriek, geregeld op te geven aan het Redactie-bureau, Zoeterwoudsche Singel 18, Leiden. Men vergelijkte de in jaargang 1931 van het Recueil opgenomen titels.

In welke bibliotheek hier te lande is aanwezig: Deutsche Parfümeriezeitung 16 (1930)?

Is er een eenvoudig middel om dof geworden, zwart gelakte voorwerpen hun ouden glans terug te geven? Gewone ontvettingsmiddelen voldoen niet geheel.

Waar kan iemand, met Mulo-B-diploma, die de Academie voor Beeldende Kunsten te 's-Gravenhage bezocht en daar den cursus voor fotografie volgde, zich verder theoretisch en praktisch bekwamen? Doel is zich te specialiseeren voor fotografie in dienst van de wetenschap. Indien een buitenlandsche opleiding aanbeveling verdient, zouden (bij gelijkwaardige opleiding) Frankrijk of Zwitserland de voorkeur verdienen boven Duitsland.

*Personalia.* Hun, die in de rubriek „Personalia, enz." niet aangetroffen hebben den uitslag van een examen of een promotie, welke daarin vermeld had, moeten zijn, wordt verzocht daarvan opgave te doen aan de Redactie.

#### VRAAG EN AANBOD.

*Ter overneming aangeboden:*

- Een chemische (analytische) balans en een calorimeter-Hugershof. Smits, Theorie der Allotropie, 1921.
- Lewis, A system of physical Chemistry III, 2e dr. 1921.
- Schmitz, Chemische Physiologie, 1921.
- Hammarsten, Physiologische Chemie, 1922.
- Bakhuis Roozeboom, Heterog. Gleichgew. Bd. III, 1 en 2.

*Ter overneming gevraagd:*

- Bakhuis Roozeboom, Heterogene Gleichgewichte.