

# CHEMISCH WEEKBLAD

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

Hoofredacteur: Dr. W. P. JORISSEN, Leiden, Zoeterwoudsche Singel 18, telefoon 648  
(part. adres: Hooge Rijndijk 15, telefoon 1449, postrekening 3569).

Redactie-Commissie: Th. H. Bernsen, Dr. G. de Bruin, Dr. G. C. A. van Dorp, Dr. A. W. K. de Jong en  
Dr. R. T. A. Mees.

N.V. D. B. CENTEN's Uitgevers-Maatschappij, Amsterdam C., O.Z. Voorburgwal 115, telefoon 48695,  
postrekening 39514.

INHOUD: Mededeelingen van het Algemeen Bestuur der Nederlandsche Chemische Vereeniging. — Nieuwe ledenlijst. — Aanbieden betrekkingen. — Gevraagde betrekkingen — Ir. G. Elsen, Moderne quantenmechanika en het benzolprobleem, II. — Dr. Ir. H. A. J. Pieters en Ir. H. Koopmans, Het toevoegen van alcohol aan benzine of benzol. — D. H. Peereboom Voller, Methode ter bepaling van het gehalte aan bromide in mengsels van zilverchloride en -bromide. — Boekaankondigingen. — Chemische kringen. — Personalialia, enz. — Ter bespreking ontvangen boeken. — Correspondentie, enz. — Hoogwerff-fonds. — Vraag en aanbod.

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

Het in het Chemisch Weekblad van 4 Maart 1933 genoemde candidaat-lid is thans aangenomen als gewoon lid.

### Candidaat-lid:

Ir. J. Dooren, Dordrecht, Singel 85, tijd. scheik. b. h. Handelsproefstation Dr. S. S. Cohen te Rotterdam;  
voorgesteld door Dr. Ir. J. van Loon te 's-Gravenhage en  
Dr. G. J. van Meurs te Dordrecht.

### Adresveranderingen en -verbeteringen:

Mej. F. G. van Selms, chem. cand., Utrecht, Jac. v Ruysdaelstraat 53.

Ir. G. M. D. Vogelsang, 's-Gravenhage, Obrechtstraat 630.  
J. R. Nicolai, chem. cand., Amsterdam (Z), Harmoniehof 57 huis.  
Dr. J. E. Quintus Bosz, Utrecht, Prins Hendriklaan 96, weg naar Rhijnauwen.

Dr. J. W. Pette, Hoorn, J. P. Coenstraat 10, bacterioloog bij het Rijkslandbouwproefstat., postrek. 175874.

Drs. P. A. Jonquiere, 's-Gravenhage, Valeriusstraat 84.

Dr. J. Milikan, Gouda, Markt 34, postrek. 93.

Dr. P. H. J. Simonis, Amsterdam (C), Nieuwe Spiegelstraat 27.

Dr. F. van Walraven, Voorburg, Overburgkade 27.

Drs. Fr. B. Gribnau, Utrecht, Kerkstraat 7a bis.

G. E. van Gils, chem. cand., de Bilt (U), Waterweg 95.

Ing. G. van den Hoonard, Breda, Vijverstraat 4.

Ir. G. Hajonides van der Meulen, Amsterdam (Z), Pieter Lastmankade 6.

Dr. L. W. J. Holleman, Voorthuizen, „De Schermbloem“, telef. 47, postrek. 92141.

Dr. G. J. VAN MEURS, *Secretaris-penningm.*,  
Burgem. dé Raadsingel 23f, Dordrecht,  
giro 7680, telef. (huis) 3867, (lab.) 5231.



## Nieuwe ledenlijst.

Binnenkort zal een herdruk verschijnen van de adressenlijst. (Chemisch Jaarboekje, deel I).

Leden van de Ned. Chem. Ver., wier titel, adres of beroep sedert de vorige uitgave (1931) veranderd is en die deze verandering nog niet in het Chemisch Weekblad vermeld hebben gezien, wordt dringend verzocht, zoo spoedig mogelijk de gewenste wijzigingen aan den Secretaris op te geven.

Ook zal de Secretaris gaarne opmerkzaam worden gemaakt

op fouten in de bestaande lijst, die nog niet in het Chemisch Weekblad zijn verbeterd.

Veranderingen, die na 15 Mei a.s. inkomen, zullen in 't algemeen niet meer in de lijst opgenomen kunnen worden.

## Aangeboden betrekkingen.

Medicus zoekt chemicus voor het uitvoeren van organische analyses en het bereiden van eenvoudige praeparaten in een dien chemicus ter beschikking staand laboratorium.

\* \* \*

Het Montessori-Lyceum te Amsterdam vraagt, met ingang van 1 Sept. 1933, voor scheikunde een bevoegde leerkracht voor enkele uren per week. Sollicitaties met volledige bijzonderheden te richten tot de rectrice, Dra. A. Osterkamp, de Lairessestraat 156. Amsterdam-Z. Bezoek alleen na oproeping.

Men raadplege steeds de advertentierubriek en wende zich ook tot de Chem. Arbeidsbeurs, Leiden, 18 Zoeterwoudsche Singel.

## Gevraagde betrekkingen. \*)

No. 10. Scheik. ing., diploma 1927, met 5 jaar laboratorium- en fabriekspraktijk (anal. chemie, metalen, vernissen en verven, email, ontsmettingsmiddelen) zoekt werk: betrekking, adviezen, literatuuronderzoek.

\* \* \*

No. 29. Chem. drs., 25 jaar, ruim 2 jaar fabriekspraktijk op koolzwart- en verf-fabriek, bekend met emulsies, smeermiddelen, metaalonderzoek en rubber, phys.-chemisch georiënteerd, zoekt betrekking.

\* \* \*

No. 75. Dr. in de scheikunde, 28 jaar, laboratoriumpraktijk levensmiddelenonderzoek en bacteriologie, bekend met bereiding van zoete most, zoekt werkkring.

\* \* \*

No. 90. Chem. drs., bekend met levensmiddelenleer en bacteriologie, zoekt betrekking.

\* \* \*

No. 78. Dr. in de scheikunde, 29 jaar, met laboratoriumpraktijk organ., analyt., fysische en kolloïdchemie, spec. belangstelling voor lak-, vernis- en verfchemie, zoekt werkkring, ook buitenslands.

\* \* \*

No. 84. Chem. drs., 27 jaar, organicus en bacterioloog, laboratoriumpraktijk levensmiddelenonderzoek en chem.-pharm. industrie, zoekt betrekking.

\* \* \*

No. 105. Dr. in de scheikunde, 31 jaar, gehuwd, laboratoriumpraktijk organische chemie en levensmiddelenleer, ervaren in practische en theor. fotografie, fabriekspraktijk in conserven-industrie, commercieel onderlegd, zoekt werkkring.

Hoogwerff-fonds, zie blz. 336.

\*) Brieven te richten tot de Chemische Arbeidsbeurs, Leiden, Zoeterwoudsche Singel 18 (met ingesloten porto voor doorzending).

530.145 : 547.532  
 MODERNE QUANTENMECHANICA EN HET  
 BENZOLPROBLEEM II,

door

G. ELSEN.

§ 3. *De binding der atomen volgens de moderne quantenmechanika.*

Wij hebben in het vorige hoofdstuk getracht duidelijk te maken, waarom in de quantenmechanika geen plaats is voor de oude theorie der banen van Bohr en waarom wij thans alleen spreken van statistische wolken, waarvan de plaatsen der maxima der verdichtingen — bijv. bij waterstof — overeenkomen met de stralen der Bohr'sche omloopbanen (vgl. hier toe de mathematische uitdrukkingen met  $e$ -functies, volgende uit formule (7a)).

In tegenstelling met de klassieke mechanica bezit de nieuwe theorie dus de basis, dat het onmogelijk is vast te stellen, welke plaatsen de elektronen op een bepaald moment in het atoom innemen. Stel een willekeurige energiemeting heeft mathematisch tot resultaat gehad, dat voor twee deeltjes, bijv. elektronen, de gevonden waarde  $P_1P_2$  bedraagt; we weten dan niet of het elektron no. 1 zich op plaats  $P_1$  bevindt of elektron no. 2: d. w. z. we zijn niet in staat ze te etiketteren. Dit wil, analytisch zeggen: het beschouwde systeem kan alleen beschreven worden door een functie  $U(x_1y_1z_1x_2y_2z_2t)$ . Vermenigvuldigd met het volume-element  $dx_1dy_1dz_1dx_2dy_2dz_2$  van de zes-dimensionale configuratieruimte (of zevendimensionaal met den tijd) geeft dit de *waarschijnlijkheid* aan, dat bij een plaatsbepaling op een oogenblik  $t$  het deeltje 1 zich binnen een ruimte-element  $dx_1dy_1dz_1$  bevindt, en het deeltje 2 in  $dx_2dy_2dz_2$ . De potentieele energie  $V$  van deze twee deeltjes wordt nu in de indices *symmetrisch* genoemd, hetgeen inhoudt, dat in de energiefunctie  $V(x_1 \dots z_2)$  de waarde  $V$  identiek blijft bij verwisseling van de plaatsen, dus der indices 1 en 2. Een functie wordt nl. in het algemeen als *symmetrisch* beschouwd, indien de variabelen, dus bijv. de coördinaten van twee elektronen, van achteren naar voren verwisseld kunnen worden, zonder dat de waarde van de functie zelve verandert; een functie heet *antisymmetrisch*, indien deze waarde wel verandert. Een voorbeeld is:  $x_1y_1 + x_2y_2$  is *symmetrisch*, want in dit geval blijft bij verwisseling der indices de som dezelfde:  $x_2y_2 + x_1y_1$ ;  $x_1y_1 - x_2y_2$  is echter *antisymmetrisch*, want  $x_2y_2 - x_1y_1$ , heeft juist het tegengestelde teken, en bezit zoodoende een ander waarde.

Keeren wij nu naar ons uitgangspunt terug: in de moderne quantenmechanika wordt dus niet meer van de *ruimtecoördinaten* van één elektron gesproken, maar bijvoorbeeld van zes van twee elektronen, die telkenmale elkaars plaats innemen. Hierdoor verandert de algemeene golfvergelijking van Schrödinger, die we voor dit geval bekend veronderstellen:

$$-\frac{h^2}{8\pi^2m} \Delta \psi + V\psi = E\psi \quad \text{in}$$

$$-\frac{h^2}{8\pi^2m} (\Delta_1 + \Delta_2) \psi + (V'(x_1y_1z_1) + V'(x_2y_2z_2)) \psi = E\psi$$

$$\Delta_1 = \frac{\partial^2}{\partial x_1^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_1^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_1^2}; \quad \Delta_2 = \frac{\partial^2}{\partial x_2^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_2^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_2^2}$$

Deze nieuwe golfvergelijking laat zich oplossen door de functies:

$$\psi_{ik}(x_1 \dots z_2) = \psi_i(x_1y_1z_1) \cdot \psi_k(x_2y_2z_2)$$

$$\text{en } \psi_{ki}(x_1 \dots z_2) = \psi^k(x_1y_1z_1) \cdot \psi_i(x_2y_2z_2) \quad (11)$$

met de eigenwaarden  $E_{ik} = E_i + E_k$ . Voor het (overigens zeer eenvoudige) bewijs verwijzen wij bijv. naar 18).

Daar de twee elektronen volkomen gelijk zijn aan elkaar, is het niet mogelijk, deze theoretisch verschillende toestanden experimenteel ondubbelzinnig aan te toonen: het probleem is ontaard. Dit wordt veroorzaakt, doordat wij in onze golfvergelijking wel de aantrekking beschouwd hebben tusschen de bij de elektronen aanwezige kern en de deeltjes — welke potentieele energie geschreven kan worden in den vorm  $V'(x_1y_1z_1) + V'(x_2y_2z_2)$  — maar niet de krachten, werkzaam tusschen de twee elektronen zelve met een potentieele energie, welke voorgesteld kan worden door  $V''(x_1y_1z_1x_2y_2z_2)(t)$ .

Voeren wij deze wisselwerking  $V''$  in voor het gestoorde systeem, dan leert de berekening, dat de eigenwaarde  $E$  met een klein bedrag verandert (hierop kunnen wij niet ingaan, omdat hiervoor de matrijzenrekening toegepast moet worden, vgl. 19)) en dat er *twee eigenfuncties der storing optreden*:

$$\sigma_s = \frac{1}{\sqrt{2}} (\psi_{ik} + \psi_{ki}) \quad \text{en} \quad \sigma_a = \frac{1}{\sqrt{2}} (\psi_{ik} - \psi_{ki}) \quad (13),$$

waarvan de eerste de *symmetrische oplossing* wordt genoemd (ook wel  $\sigma'$ ), doordat de waarde bij verwisseling der elektronenplaatsen niet verandert, en de tweede *antisymmetrische* ( $\sigma''$ ).

Verder geldt in het algemeen, dat een systeem volkomen gelijke deelen zich slechts of in antisymmetrische eigenfuncties, of slechts in symmetrische laat uitdrukken: er bestaat dus een combinatieverbod, door Heisenberg opgesteld, van symmetrische en antisymmetrische toestanden, die voor deze hypothese den doorslag geeft. Gewoonlijk kan dus geen systeem, bijv. na elkaar opvolgende emissie en absorptie van licht door een of ander proces, uit een symmetrische in een antisymmetrische toestand geraken of omgekeerd, m.a.w. het systeem is slechts tot zoodanige quantensprongen in staat, waarbij de toestanden of anti- of symmetrisch blijven. Wij komen hierop bij de bespreking van het Pauli-verbod, in verband met deze oplossingen, echter meer uitvoerig terug.

Wij kunnen nu, na deze wel lange inleiding, terugkeeren tot het hoofdonderwerp: de molekuulbinding zelve. Het eenvoudigste element, waterstof, is voornamelijk door Heitler en Londen <sup>20)</sup> bestudeerd vanuit modern golfmechanisch standpunt. Merkwaardig is hier de groote verandering in basis: terwijl in de elektrostatische theorie de zuiver mechanische en elektrostatische krachten elkaar in evenwicht hielden en de heteropolaire valentiebinding met inachtneming der configuratie — dus de plaats der elektronen — buitengewoon stabiel moet zijn tegenover uitwendige

<sup>18)</sup> A. March, Grundl. d. Quantenmechanik, 1931, § 50. Die Schrödinger Gleichung für das Mehrkörperproblem, p. 211.

<sup>19)</sup> Ibid. p. 223 e.v.

<sup>20)</sup> W. Heitler en F. London, Z. Physik 44, 455 (1927).

invloeden (zooals bijvoorbeeld de temperatuur), — dit is juist lastig te verklaren met deze klassieke hypothese — wordt in de nieuwe theorie van deze speciale voorstellingen ten einde de homoöpolaire binding te verklaren, juist geheel afgezien. We hebben niet de energiephasen der *aparte* atomen en elektronen bijv. volgens de Hookelsche krachten te bezien, maar de wisselwerking van de energieën van beide atomen onderling en wel van de hiermede gekoppeld gedachte materiegolven, waarbij juist wordt afgezien van het etiketteren der elektronen, dus van hun plaats volgens de drie ruimtecoördinaten. Dit was een geheel nieuw geluid in onze moderne fysieke voorstellingen en door deze meer algemeene basis was de quantenmechanika niet gedwongen, speciale hypothesen over de binding zelve te maken: zij kon dit laten rusten, en juist het vraagstuk vanuit het gekoppelde dynamische systeem bezien.

De golfvergelijking van Schrödinger voor het waterstofatoom wordt hierdoor iets ingewikkelder: noemen wij de kernen a en b met afstand R, de afstand der elektronen 1 en 2 tot de kernen en onderling:  $r_{a1} \dots r_{12}$ , dan wordt door de Coulomb'sche aantrekkende en afstootende krachten in de potentieele energie

$$\left( \text{met } \Delta_{12} = \Delta_1 + \Delta_2 = \frac{\partial^2}{\partial x_1^2} + \dots + \frac{\partial^2}{\partial z_2^2} \right);$$

$$\Delta_{12} \psi + \frac{8 \pi^2 m}{h^2} \left\{ E - \left( \frac{e^2}{R} + \frac{e^2}{r_{12}} - \frac{e^2}{r_{a1}} - \frac{e^2}{r_{a2}} - \frac{e^2}{r_{b1}} - \frac{e^2}{r_{b2}} \right) \right\} \psi = 0 \dots (13)$$

Heitler en London beschouwen het waterstofatoom alleen in den grondtoestand — waarbij dus de „banen” der elektronen een minimum-energie bezitten — waardoor de eigenfuncties meer beperkt

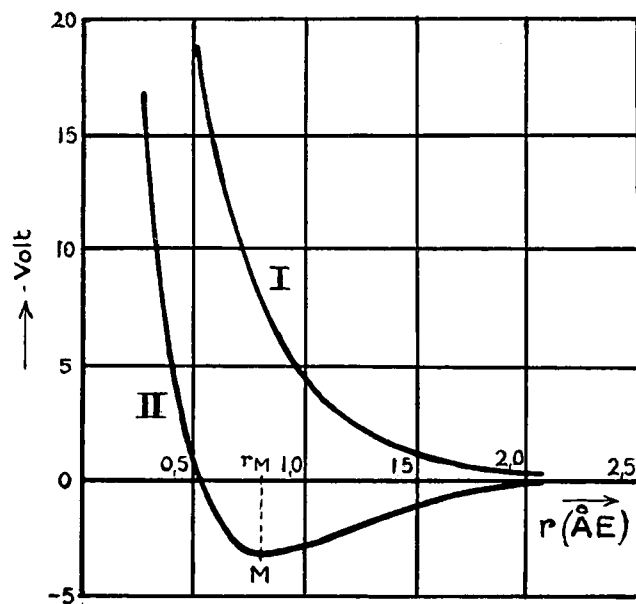


Fig. 3.

blijven tot een eenvoudigen vorm. Er blijken dan twee oplossingen mogelijk te zijn, welke grafisch zijn weergegeven in fig. 3, ontleend aan Kramer's Molekultheorieën.

[Deze oplossingen komen in hun algemeenen vorm overeen met de door ons in (12) aangegeven waarden:

$$\sigma' = \frac{1}{\sqrt{2+2S}} (\psi_1 \varphi_2 + \psi_2 \varphi_1) \text{ (kromme II)}$$

$$\sigma'' = \frac{1}{\sqrt{2-2S}} (\psi_1 \varphi_2 - \psi_2 \varphi_1) \text{ ( " I) (14)}$$

met voor  $\psi_1$  ingevuld de energie van den grondtoestand:

$$\psi_1 = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \left( \frac{1}{a_0} \right)^{3/2} e^{-r_{a1}/a_0} \dots (15)$$

met  $a_0$  als Bohr'sche baanradius der 1-ste baan =  $0.52 \cdot 10^{-8}$  cm; verder in

$$\varphi_1 : r_{b1} \text{ i. p. v. } r_{a1}; \varphi_2 \text{ met } r_{a2} \text{ en } \varphi_2 \text{ met } r_{b2},$$

$$S = \int \psi_1 \varphi_1 \psi_2 \varphi_2 dx_1 \dots dz_2].$$

De eerste oplossing vertoont op een grooten kernafstand aantrekking (negatieve E), dan een minimum b  $R = \frac{3}{2} a_0$  en op kleineren afstand afstooting <sup>21)</sup>. Deze resulterende krachtwerkingen ontstaan door het typisch quantenmechanisch effect van de Gou-lomb'sche wisselwerking: de anti-symmetrische oplossing  $\sigma''$  met de wisselwerkingsenergie  $E''$  komt met de afstooting volgens van der Waals der beide H-atomen overeen. Deze toestand is bij de H<sub>2</sub> niet gerealiseerd, echter juist wel bij het helium met eenigszins overeenkomstigen opbouw. Als zuiver mathematische formule geeft de golfvergelijking nl. de even groote *waarschijnlijkheid* aan van het voorkomen van twee verschillende energietoestanden  $\sigma'$  en  $\sigma''$ , *niet* of deze toestanden in werkelijkheid aanwezig zijn.

Is in de symmetrische oplossing  $\sigma'$  de energie  $E'$  aangeslagen, dan kunnen zich beide atomen tot een homoöpolair molekuul samenbinden. Bij  $E'_{\min}$  is er evenwicht tusschen afstooting en aantrekking. Door Kember en Zener <sup>22)</sup> zijn de berekeningen voor hogere niveaus, dus aangeslagen toestanden van waterstof (s-p niveaus), verricht; verder bijv. door Pauling <sup>23)</sup> voor de nadering van H en H<sup>+</sup> tot een H<sub>2</sub><sup>+</sup>-ion, waarbij blijkt, dat de afstand tusschen de kernen in dit 2-protonen-1-elektron model 1.06 Å bedraagt, in tegenstelling met H<sub>2</sub> met 0.75 Å, en de dissociatiewarmte voor H<sub>2</sub><sup>+</sup>  $\leftarrow$  H + H<sup>+</sup> : 2.62 Volt.

Voeren wij getallenwaarde in de formule voor waterstof in, hetgeen door Sugiari <sup>24)</sup> is verricht (voor de oplossing was noodig het integreeren van de lastige wisselwerkingsintegraal  $S = \int \psi_1 \varphi_1 \psi_2 \varphi_2 \dots dx_1 dz_2$ ), dan blijken de berekende waarden merkwaardig goed overeen te stemmen met de experimenteele gegevens:

	Ber.	Exp.	
Kernafstand	0.79	0.75	$\cdot 10^{-8}$ cm
Dissociatiewerk	3.2	4.38	Volt
Trillingsfrequentie	4.8	4.4	$c \cdot 10^3 \text{ sec.}^{-1}$

Is het mogelijk, de verschillende eigenfuncties van

<sup>21)</sup> Verg. ook: H. A. Kramers, Chem. Weekblad 27, 406 (1930).

<sup>22)</sup> E. C. Kember en C. Zener, Phys. Rev. (2) 33, 512 (1929); vgl. voor p-p wisselwerking tusschen elektronen: J. H. Bartlett, ibid. 37, 507 (1931).

<sup>23)</sup> L. Pauling, Chem. Reviews 5, 173-211 (1928); zie voor één-elektron- en drie-elektronenbinding bijv. ibid. J. Am. Chem. Soc. 53, 3225 (1931), verder: P. M. Morse en E. C. G. Stueckelberg, Phys. Rev. (2) 33, 941 (1929) en J. E. Lennard-Jones, Trans. Faraday Soc. 25, 668 (1929).

<sup>24)</sup> Y. Sugiari, Z. Physik 45, 484 (1927); zie voor nauwkeuriger berekeningen: S. C. Wang, Phys. Rev. (2) 31, 579 (1928) (Dissociatie-energie 3.76 volt; kerntrillingsfrequentie  $\nu_0 = 4900 \text{ cm}^{-1}$ ).

de golfvergelijking van Schrödinger ook eenigszins mechanisch voor te stellen? Dit is inderdaad het geval en hierdoor wordt de beschouwingswijze van Heitler en London over de binding der atomen ook veel duidelijker.

We hebben reeds in het kort gewezen op het feit, dat de golfvergelijking in gedaante overeenkomt met de snaarvergelijking (zie vorige §), zoodat een atoom met twee elektronen te beschouwen is als een systeem van twee resonators, bijv. twee snaren op één instrument of twee slingers. Is de afstand tusschen de elektronen nog groot, dan trillen beide resonators onafhankelijk van elkaar, zoodat de *eigenwaarde* van het systeem de energie  $E_{ik} = E_i + E_k$  als som de energieën  $E_i$  en  $E_k$  der beide elektronen vertoont. Bij onderlinge nadering is de term  $e^2/r_{12}$  in de potentieele energie echter niet meer te verwaarloozen; de twee resonators „koppelen” met elkaar en zijn dus niet meer onafhankelijk van elkaar: de materiegolven „interfereren”, waardoor een meer gekompliceerde beweging tot stand wordt gebracht, voor te stellen door twee schommelende slingers, met een veer onderling verbonden. Zijn deze trillingen gelijk, dan treedt er zweving op met afwisselend toenemende trillingsamplitude der beide slingers. De totale energie blijft hierbij konstant, zoodat een toeneming der amplitude bij één slinger afneming bij de andere beteekent. Mathematisch bezien kan deze zweving, trouwens elke zweving, beschouwd worden als een superpositie van twee trillingen met iets verschillende frequentie; een voorbeeld is het geval van twee stemvorken, waarvan bij één, bijvoorbeeld door een klein gewichtje, de instelling iets verstemd is. Met deze z.g. „*quantenmechanisch resonantie*” — dit staat thans in het brandpunt der belangstelling der physici — moeten wij ons dus een overeenkomstige voorstelling maken over de optredende verschillende energieën, voorgesteld in fig. 3: daar buitendien de frequenties  $\nu'$  en  $\nu''$  hier in de energieën  $E'$  en  $E''$  verbonden zijn met de konstante van Planck, kunnen deze laatste onderling iets van elkaar verschillen: een nieuw licht is aldus geworpen over het optreden van symmetrische en antisymmetrische toestanden.

De opmerking zij nog gemaakt, dat het bovenstaande dus alleen geldig is voor materiegolven, toegevoegd aan de beweging der elektronen. Wij laten hierbij geheel in het midden, of de  $\psi$ -functie als  $\psi^2$  (juister als  $\psi\psi^*$ ) alleen de ladingsverdeling aangeeft om den kern — en het elektron zelve als deeltje niet bestaande wordt gedacht (theorie van Schrödinger), of dat het elektron een puntvormig deeltje blijft, waarbij de functie slechts de waarschijnlijkheid aangeeft, het electron op een bepaalde plaats aan te treffen (theorie van Born en Jordan). Met deze voorstelling van resonantiën wordt in ieder geval reeds de fysische vaagheid in een dergelijk probleem van meer ingewikkelde structuren weggewomen\*).

Wij hebben tot nu toe heel in het algemeen de wisselwerking tusschen de elektronen beschouwd; het is thans noodzakelijk in te gaan op het volgende: Reeds in het eerste deel hebben we geconstateerd, dat door *verschillend gerichte spinvectoren* rotatie-toestanden kunnen optreden, die niet steeds onder-

ling gelijk behoeven te zijn. Wij stellen hierbij voorop, dat wij voorloopig de rotatie van kernen, opgebouwd uit verscheidene protonen — en elektronen — laten rusten; deze kunnen beter in verband met de molekulen zelve bezien worden.

In het algemeene systeem van elektronen en atomen met de vier quantengetallen is, als regeland principe, vooral het Pauli-verbod aan te zien; het is dus logisch, dit principe uit te breiden op deze gevallen van symmetrische en antisymmetrische oplossingen. Deze uitbreiding houdt in, dat slechts zoodanige eigenfuncties  $\psi$  van atomen geoorloofd zijn, waarbij deze of in alle elektronen antisymmetrisch of hoogstens in één of twee elektronenparen symmetrisch zijn — de *geheele* functie moet dan antisymm. zijn — zoodat oplossingen van symm. karakter met drie of meer elektronen in het algemeen niet mogelijk zijn en worden uitgeschakeld. Het Pauli-principe sprak immers oorspronkelijk alleen uit, dat in één atoom een bepaalde cel, gekarakteriseerd door zijn vier quantengetallen, nooit dubbel bezet kon worden.

Wat beteekent deze aanvullende regel? Een eigenfunctie van twee elektronen is, zooals bekend, symmetrisch, indien de indices, dus bijv. der coördinaten, verwisseld kunnen worden en daarbij de functie niet van waarde verandert. Dit houdt in, dat bij twee elektronen de functie of symmetrisch of antisymmetrisch moet zijn, daar overigens de elektronen gelijke massa en lading bezitten. Volgens den Pauli-regel moet de totale eigenfunctie nu antisymmetrisch zijn, anders waren er twee elektronen in één atoom, met precies gelijke eigenschappen en quantengetallen, hetgeen juist volgens dezen regel verboden is. Een eigenfunctie, die symmetrisch is, kan antisymmetrisch worden door de beide ingevoerde spinvectoren met onderling tegengestelde richting; bij parallelle ordening blijft de totale functie symmetrisch.

Het bovenstaande kunnen we ook anders inkleeden: een elektronenpaar — Heitler<sup>25)</sup> spreekt in zijn theorie steeds van elektronenparen, wij zullen dit later uitvoeriger bespreken — kunnen wij beschouwen als één zwaartepuntfunctie: de symmetrische functies zijn geoorloofd, maar moeten dan tegengestelde spinimpulsen bezitten; de antisymmetrische gelijk gerichte spinnen: daardoor wordt steeds aan het Pauli-verbod voldaan.

De uitwerking van deze uitbreiding kunnen wij aan een voorbeeld toetsen: we weten, dat het vierde quantengetal  $m_s$  — het z.g. magnetische — voor de beide elektronen in ieder geval verschillend moet zijn ( $\frac{1}{2}$  of  $-\frac{1}{2}$ ). Voeren wij deze spinvectoren in de beide elektronen bij helium in, dan verkrijgen wij in het geheel met de symmetrische ( $\sigma'$ ) en antisymmetrische oplossing ( $\sigma''$ ) in het geheel acht functies:

$$\begin{aligned} & \sigma'_{(ik)} \cdot \chi_{1/2}(1) \cdot \chi_{1/2}(2), & \sigma'_{(ik)} \cdot \chi_{-1/2}(1) \cdot \chi_{-1/2}(2), \\ & \sigma'_{ik} \{ \chi_{1/2}(1) \cdot \chi_{-1/2}(2) + \chi_{1/2}(2) \cdot \chi_{-1/2}(1) \}, \\ & \sigma''_{(ik)} \{ \chi_{1/2}(1) \cdot \chi_{-1/2}(2) - \chi_{1/2}(2) \cdot \chi_{-1/2}(1) \} \end{aligned}$$

in de indices 1 en 2 symmetrisch;

\* W. Kossel, Physik. Z. 32, 172 (1931) heeft onlangs aangevoerd, dat in het raam der klassieke theorie de wisselwerking van 2 atomen berekend kan worden door vergelijking met twee spoelen, die gelijkgesteld zijn.

<sup>25)</sup> W. Heitler, Z. Physik 47, 835 (1928); 51, 805 (1928); Naturwissenschaften 17, 546 (1929); Physik. Z. 30, 713, 715 (1929); 31, 185 (1930); Z. Elektrochem. 36, 640 (1930); W. Heisenberg, Z. Physik 38, 411, 39, 499 (1926); 41, 239 (1927) en P. A. M. Dirac, Proc. Roy. Soc. London (A) 112, 661 (1926).

$$\begin{aligned} & \sigma''_{ik} \cdot \chi_{1/2}(1) \cdot \chi_{1/2}(2), & \sigma''_{(ik)} \cdot \chi_{-1/2}(1) \cdot \chi_{-1/2}(2), \\ & \sigma''_{(ik)} \{ \chi_{1/2}(1) \cdot \chi_{-1/2}(2) + \chi_{1/2}(2) \cdot \chi_{-1/2}(1) \}, \\ & \sigma'_{ik} \{ \chi_{1/2}(1) \cdot \chi_{-1/2}(2) - \chi_{1/2}(2) \cdot \chi_{-1/2}(1) \} \end{aligned} \quad (16).$$

in de indices 1 en 2 antisymmetrisch. (Op de uitermate lastige berekening gaan wij niet in, hiervoor zij bijv. verwezen naar Heisenberg<sup>25</sup>).  $\chi(1)$  behoort tot het eerste elektron,  $\eta(2)$  tot de tweede;  $\pm \frac{1}{2}$  beteekent de spin met de onderlinge kombinatoriemogelijkheden:  $+\frac{1}{2}-\frac{1}{2}$ , dus tegengesteld gerichte spinvektoren, hetgeen een samengesteld moment levert ten bedrage van 0 (*kompenseerende elektronenspinnen*);  $+\frac{1}{2} + \frac{1}{2}$  met gelijkgerichte spin, hetgeen een resulterende impulsmoment  $h/2\pi$  oplevert als  $2 \cdot \frac{1}{2} h/2\pi$ ;  $-\frac{1}{2} - \frac{1}{2}$  met negatief moment  $-h/2\pi$ . Alleen de antisymmetrische toestanden zijn nu toegestaan; het gevolg is, dat van de acht functies er slechts vier blijven (en wel de laatste 4), de laatste functie  $\sigma'$ , bij de aantrekking behoorend, is ondanks symmetrischen opbouw (nl.  $\sigma'$  of  $\sigma'_s$ ) door de invoering der spinnen thans antisymmetrisch geworden. De ontarding van het probleem door de invoering der spinimpulsen ontstaan, wordt opgeheven door den uitgebreiden Pauliregel.

Het vraagstuk kan nu zeer verduidelijkt worden door het aan de praktijk te toetsen: het spektrum van helium blijkt n.l. uit twee seriesystemen te bestaan<sup>26</sup>), het z.g. ortho- en parasysteem, die zich niet of uiterst zwak met elkaar combineren en die beide tegelijk naast elkaar aanwezig zijn. Het voorkomen van deze systemen wordt verklaard door onderlinge quantenovergangen tusschen de symmetrische en onderlinge tusschen de antisymmetrische toestanden aan te nemen. Tot welk type de paraan orthotoestand behooren, kan worden afgeleid uit  $\sigma'$  en  $\sigma''$  van bepaalde overeenkomstige niveaus — die elkaar dus niet raken — de bijbehorende eigenwaarden  $E'$  en  $E''$  moeten nl. zoowel experimenteel als theoretisch verschillend zijn; de paraniveaus blijven nu symmetrisch en de ortho antisymmetrisch — de laatste met een tripletstructuur — te zijn. In de vier mogelijke toestanden komt slechts één symmetrische voor (met  $\sigma'$ ), nl. de laatste:

$$\sigma' \{ \chi_{1/2}(1) \cdot \chi_{-1/2}(2) - \chi_{1/2}(2) \cdot \chi_{-1/2}(1) \}.$$

Deze moet dus *tegengesteld* gerichte S-vektoren bezitten en is zodoende met  $S = 0$  een singulet, de drie antisymmetrische moeten echter gelijk gerichte hebben en deze toestand is zodoende, daar  $S = 1$  is een triplet.

Het zou ons te ver voeren, hierop dieper in te gaan; den aandachtigen lezer zij, naast het artikel van Kramers<sup>21</sup>), dat van Bijl en van Heiningen<sup>27</sup>) over ortho- en parawaterstof — dat evenals helium door gefractioneerde destillatie bij lage temperatuur gescheiden kan worden — ter bestudeering aanbevolen, waar voor de protonen ongeveer overeenkomstige eigenfuncties zijn weergegeven.

#### § 4. De waardigheid der elementen.

We zijn thans genoodzaakt eenige aandacht te schenken aan de moderne bindingstheorieën, door

<sup>26</sup>) Vgl. de spektraaltermen van ortho- en parahelium bijv. in A. Sommerfeld, *Atombau I*, 5. Aufl. fig. 92, p. 388 (1931); A. Eucken, *Lehrbuch der chemischen Physik*, fig. 180, p. 776 (1930).

<sup>27</sup>) A. Bijl en J. van Heiningen, *Chem. Weekblad* 28, 359 (1931); Vgl. verder bijv. A. March, l.c. p. 221 e.v.

Heitler en London, Hund, Mulliken e.a. uitgewerkt. Deze onderzoekers houden vooral rekening met den spintoestand der elektronen en de verschillend mogelijke energieniveaus der atomen. Reeds nu zij de belangrijke opmerking gemaakt, dat de theorieën van Heitler en London niet in staat zijn, een volkomen afgeronde valentie-hypothese der atomen te geven. Zoals bijv. bij de uitwerking van de theorie der Röntgen-spektra de atoomnummers konden worden bepaald, kon hier gedacht worden aan een overeenkomstige volkomen wetmatige hypothese over de waarheid der atomen, voortbouwend op de tabel van Mendelejew. Zij is echter eenigszins vastgelopen op het zeer lastige vraagstuk van de symmetrische en antisymmetrische oplossingen der eigenfuncties der atomen in de golfvergelijking van Schrödinger. We hebben aan ons voorbeeld reeds kunnen opmerken, dat het noodzakelijk was, het aantal oplossingen te beperken, omdat zij niet in de natuur gerealiseerd zijn. In de ingewikkelde atomen treedt dan toch het vraagstuk op van de plaats der elektronen — in de golfvergelijking uitgedrukt door den operator  $\Delta_{12} = \Delta_1 + \Delta_2$  — waardoor de basis van onze theorie, dat het onmogelijk was deze aan te geven, verloren dreigt te gaan. Een zuiver quantenmechanische theorie, die ongeveer het geheele vraagstuk der valentieleer zou omhelzen, is dus met de thans ons ten dienste staande middelen niet op te stellen.

Wij zijn dus gedwongen, bij de verdere behandeling voorop te stellen, dat de beschouwingswijzen der ouden niet geheel verlaten zijn: dus dat, terwijl London e.a. de golfmechanische idee voor homöopolaire bindingen steeds verder trachten in te voeren, voor de heteropolaire valentie juist de klassieke theorie als afgerond en afgesloten geheel is aan te zien. In deze hypothesen wordt — een uitstekend overzicht hebben onlangs van Arkel en de Boer<sup>28</sup>) gegeven — verondersteld, dat dipolen en quadrupolen aantrekkende en afstootende krachten doen ontstaan, waardoor molekuulbindingen kunnen worden aangegaan. Hierbij heeft Keesom<sup>29</sup>) een algemeene theorie der molekuulattraktie volgens van der Waals ontworpen met vaste dipolen, Debye met beïnvloede dipolen.

Het is echter de groote verdienste der nieuwe golfmechanische voorstellingen, dat juist waar een brug afwezig is in de theorie der homoöpolaire valentiekrachten — in methaan,  $\text{CH}_4$ , moest volgens de oude theorie bijv. de waterstof negatief zijn, in water weer positief — deze geslagen is geworden: *een plausible verklaring van de homoöpolaire atoombinding kan thans worden gegeven*.

Heitler<sup>25</sup>) heeft in zijn verdere hypothese zijn oorspronkelijke theorie behouden, vooral de invoering van de reeds bij waterstof besproken elektronenparen heeft tot vruchtbare uitkomsten geleid. Het resultaat van zijn theorie van atoomsystemen met verscheidene elektronen is eenigszins equivalent met de elektronenpaar-theorie van Lewis. De valentie van Lewis is nl. tenslotte identiek aan een paar elektronen met

<sup>28</sup>) A. E. van Arkel en J. H. de Boer, *De chemische binding als elektrostatisch verschijnsel*; *Chem. Weekblad* 26, I—XV (1929); ook als boek verschenen.

<sup>29</sup>) W. H. Keesom, *Comm. Phys. Lab. Univ. Leiden*, 24 b, 39 a—c; *Physik. Z.* 22, 129 (1921); P. Debye, *Physik. Z.* 21, 178 (1920); 22, 302 (1921), als boek bijv. *Polare Molekeln*, Leipzig, 1929.

antiparallele spinrichting, afkomstig van de beide atomen, die met een energie  $E_Q$  een binding met elkaar aangaan. *Het aantal der antisymmetrisch gebonden elektronen van een atoom in een molekool is nu zijn waardigheid.* De verdere elektronen zijn in de afgesloten schalen aanwezig en vormen de eigenlijke structuur der elementen.

Volgens Heitler en London bestaan er drie soorten van energie-uitwisselingen tusschen atomen, nl.:

- 1e. tusschen alleenstaande elektronen, of anders uitgedrukt tusschen enkelvoudig bezette cellen (X);
- 2e. tusschen een paar (of dubbel bezette cel) en een alleen staand elektron (Leuchtelektron") (Y);
- 3e. tusschen twee paren (Z).

Een cel vertoont steeds dezelfde quantengetallen, een dubbel bezette cel verschilt dus alleen in spinrichting. In het algemeen zullen elektronenparen (ad 3), afhankelijk van hun onderlingen afstand en de daardoor heerschende velden, afstootend op elkaar inwerken, ze zijn gewoonlijk in het atoom veel vaster gebonden dan de aparte elektronen (zooals bijv. in natrium): de afstootende invloed zal dus de bindingsstrekke tusschen de atomen een verandering doen ondergaan en wel verminderen, evenwel niet geheel opheffen.

London<sup>30)</sup> stelde verder in zijn hypothese de verdragende konklusie vast, dat een verbinding van twee atomen, waarvan de eigenfuncties van het geheele systeem in twee elektronen uitgedrukt, elk tot één atoom behoorend, symmetrisch is opgebouwd, tot een energiewinst kan leiden, m. a. w., dat bij binding stabilisatie optreedt. Evenwel moet dan het valentiebindingselectron niet als een paar  $s = 0$  reeds in het atoom gebonden zijn. *In het algemeen kunnen zoodoende elektronen in de z.g. afgesloten cellen, met paarsgewijze binding in  $s = +\frac{1}{2}$  en  $-\frac{1}{2}$ , niet deelnemen aan de valentieverzadiging.*

Zijn hypothese houdt verder het belangrijke feit in, dat *het aantal der valenties van een atoom, naar mate de toestanden aangeslagen („angeregt”) worden*, — waarbij zich dan de elektronen over verschillende quantengetallen verdeelen — *toeneemt.* Immers, telkens komen twee elektronen, die een paar gevormd hebben, vrij en vermeerderen de valentie met twee eenheden. Dit verklaart de *trapsgewijze verhooging van het aantal valenties telkenmale met twee*: Bijv. zwavel:  $2 \rightarrow 4 \rightarrow 6$ ; stikstof, fosforus enz.:  $3 \rightarrow 5$ ; koolstof:  $2 \rightarrow 4$ . Dit is evenwel niet algemeen en strikt geldig.

De waardigheid hangt verder samen met de z.g. *multipliciteit R* (singulet, dublet, triplet, enz.) van een spektraalterm, deze weer met het aantal spinvektoren:  $R = 2s + 1$ . Het duidelijkst is dit onmiddellijk aan de tabel der groepen van het periodiek systeem te zien (Tabel 1).

De *waardigheid* van een atoom, uitgedrukt in het aantal valentie-elektronen, is dus *de multipliciteit der spektraaltermen van het atoom verminderd met één.*

<sup>30)</sup> F. London. Z. Physik 46, 455; 40, 24 (1928); Physik. Z. 29, 588 (1928); Sommerfeld-Festschrift 1928, 104; Z. Elektrochem. 35, 552 (1929); Naturwissenschaften 17, 516 (1929); Z. Physik 63, 245 (1930) en Z. physik. Chem. B 11, 222 (1930).

Tabel 1.

Aantal valentieëlektronen { Groep van het per. systeem }	1 2 3 4			
	Dublet	Singulet Triplet <sup>o)</sup>	Dublet Quartet	Singulet Triplet Quintet
s-waarden	$\frac{1}{2}$	0 1	$\frac{1}{2}$ $\frac{3}{2}$	0 1 2

<sup>o)</sup> Dat in den aanvang der periode bij elementen afwisselend singulets en triplets optreden, was vroeger reeds bekend: het werd de verwisselingsregel van Rydberg genoemd.

Dit kan ook exakt bewezen worden; het in § 1 uitvoerig besproken geval van het éénwaardige natrium als doubletsysteem licht het bovenstaande evenwel voldoende toe.

Verdeelen wij de gepaarde elektronen in de inwendige schalen der atomen over de andere cellen — zoodanig, dat het aantal aangeslagen niveaus ver groot wordt — dan vermeerdert tevens het aantal der valenties, doordat de multipliciteit verandert. Beschouwen wij bijv. het chloor met drie elektronenparen en de koolstof, waarvan twee paren aangeslagen kunnen worden, nader, dan zien wij in tabel 2 hoe de elektronen, onder verandering van de multipliciteit der term en van de waardigheid van het atoom over de onderstaande cellen verdeeld kunnen worden. Voor de huidige verdeling der elementen in groepen volgens de waardigheid geeft dus feitelijk de multipliciteit den doorslag.

Tabel 2.

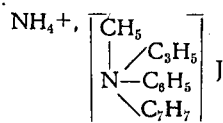
Aantal elektronen in cellen.

Quantengetal L	0	1	2	Term	Waardigheid
Cl	2	2 2 1		Dublet	1-waardig
	2	2 1 1 1		quartet	3-
	2	1 1 1 1 1		sectet	5-
	1	1 1 1 1 1 1 1		oktet	7-
C	2	2		singulet	0-waardig
	2	1 1		triplet	2-
	1	1 1 1		quintet	4-

Toch is ook deze verdeling niet geheel zonder tegenspraak en schijnen er soms termen te ontbreken bij hogere elementen. Het kwikzilver bezit bijv. in de 6 s-cel slechts twee elektronen, zoodat volgens de multipliciteit kwik nul — of tweewaardig moet zijn: het gedrag van kwik is echter duidelijk ook éénwaardig.

Overall waar in het algemeen enkele, dus niet gekompenseerde elektronenspinnen optreden, komt de mogelijkheid van binding met een ander atoom voor.

Het nadeel van de hypothese van Heitler en London is, dat wij geheel moeten afzien van de ruimtelijke ordening der elektronen, terwijl dit toch van belang is voor de configuratie van bijv. de koolstofverbindingen. Desalniettemin kan met deze theorie zeer veel ongedwongen verklaard worden; behalve de genoemde verschijnselen zullen wij als voorbeeld nog één toepassing behandelen. We weten, dat in stikstof één valentie zeer gemakkelijk afgesplitst kan worden, waarbij dan het stikstofatoom als vierwaardig ion positief wordt.



Dit vindt zijn oorzaak in de verdeling der elektronen over de verschillende cellen: bij afsplitsing van één elektron treedt nl. de configuratie van koolstof op (aangeduid met  $1^*$ ):

Stikstof L:	0	1	2	Valentie
Aantal electronen	2	2 1		1-waardig
	2	1 1 1		3-
	1	1 1 1	$1^*$	5- of 4-waardig

Bedenkingen tegen deze hypothese zijn er echter ook: zuurstof en stikstofoxyde (NO) zijn nl. de eenige gassen, die paramagnetisch zijn; dit houdt in, dat de totale impuls en daardoor het magnetisch moment niet gelijk aan nul is. Dit kan bij zuurstof met behulp van deze hypothese niet verklaard worden: de theorie leert, dat bij de paring van de twee elektronen een volkomen momentvrij molecuul ontstaat. Daar het bedrag van het paramagnetisme van  $\text{O}_2$  ongeveer het dubbele van NO bedraagt, is het hier waarschijnlijk, dat slechts één elektron gebonden wordt. Immers het stikstofoxyde moet volgens onze hypothese paramagnetisch zijn, omdat bij paring van twee elektronen van zuurstof met drie van stikstof één vrij blijft.

Een belangrijke uitbreiding heeft London aan zijn theorie gegeven door zijn quantenmechanische storingsberekening nauwkeuriger door te voeren. Tot nu toe was deze nl. z.g. in eerste benadering (de eerste afgeleide van de wisselwerkingsenergie werd alleen beschouwd), waarbij een oplossing met de afstooting volgens van der Waals (zie kromme I in fig. 3) werd verkregen (hieruit volgde de van der Waalsche konstante  $b$ ); bij de tweede benadering kan nu verder nog de belangrijke kohaesiekonstante  $a$  van van der Waals berekend worden. Deze verschijnt volgens hem als wisselwerking van een quantensprong in het ééne molecuul met één in het tweede molecuul; hier bij zijn groote elektronensprongen en kleine rotatiesprongen. De overeenstemming tusschen theoretische en empirische waarden der van der Waals'sche  $a$ - en  $b$ -konstanten is voor verschillende gassen volgens hem bevredigend, hoewel nog veel te verbeteren valt. Bij dipoolmomenten ontstaat het hoofdaandeel der aantrekking door de wisselwerking der elektronensprongen.

Aan het slot van de theorieën van Heitler en London moeten wij nog een opmerking maken over onze voorstelling van quantenmechanische resonanties. Hierdoor was voor ons nl. in het structuurprobleem van bijv. waterstof de fysische vaagheid gedeeltelijk weggenomen. Passen we dit principe nu echter toe op meer ingewikkelde structuren, dan zouden twee elektronenparen („gekoppelde resonantoren”) elkaar eveneens kunnen storen, hetgeen volgens de theorie van Heitler tot gevolg zou hebben, dat de huidige verdeling der symmetrische en antisymmetrische functies anders wordt. Deze moeilijkheid wordt hier met opzet besproken, opdat wij kunnen inzien, door welke oorzaak de zuiver quantenmechanische theorie niet is geslaagd een volkomen afgeronde en blijvende hypothese over de valentiekrachten te geven. Nog beter kunnen wij dit juist andersom uitdrukken: aangezien de theorie niet in staat is een afgerond systeem te geven, moeten wij rekening

houden met de mogelijkheid van het optreden van andere „interferenties” dan de thans behandelde, hetgeen ook Heitler en London reeds hebben gedaan, waardoor we nu van een zeker richten der valenties kunnen spreken.

Behalve London en Heitler hebben ook anderen, deze zuiver quantenmechanische hypothesen helpen opbouwen en bijv. de roosterenergieën berekend. Hiertoe behoort in de eerste plaats Max Born genoemd te worden, die het vorig jaar ook een uitstekend overzicht over den huidige stand der theorie heeft gegeven<sup>31)</sup>. Door hem zijn verschillende voorbeelden van molekuulmodellen gegeven, volgende uit de theorieën van Heitler, London en Rumer, die berekend zijn met behulp van de uitwerking van het verband tusschen de wisselwerkingsintegralen  $S = \int \psi_1 \varphi_1 \psi_2 \varphi_2 d\tau$  bij invoering van complexe waarden. Het zou ons echter te ver voeren, deze zuiver wiskundige bespiegelingen hier weer te geven; ook de invoering van de groepentheorieën van Hermann Weyl en de methode van Slater kunnen wij voorbijgaand slechts even aanstippen, daar zij geheel op het steile pad der mathematika liggen.

Aan het slot gekomen van de bespreking der heden-daagsche theorie over valentiekrachten, noemen wij nog — slechts de volledigheid heeft hiertoe den doorslag gegeven — de golfmechanische verklaring van Unsöld<sup>32)</sup> betreffende de binding der atomen. Hij heeft als voorbeeld de nadering van een Cl-anion tot een Li-kation berekend met behulp van de z.g. ladingswolk. Deze wolk bedraagt voor het chloor-ion — 18 e, daar de kern een bedrag van + 17 e oplevert (aatomnummer Cl = 17). Op grooten afstand werkt op het lithiumion een aantrekkende kracht ten bedrage van  $18/r^2 - 17/r^2 = 1/r^2$ . In de nabijheid van de chloorkern, dus wanneer het lithiumion in de z.g. ladingswolk is gedrongen, ondervindt dit een sterk afstootende invloed; er bestaat zodoende een plaats, waar evenwicht is tusschen aantrekkende en afstootende krachten, dus binding.

Op de hypothesen van Hund<sup>33)</sup> en Mulliken<sup>34)</sup> zullen, ten einde een afgerond geheel te geven, in deel III in gaan in nauwe aansluiting met onze meer organische beschouwingen.

Hiermede zijn wij aan het eind gekomen van deze algemeene betrekkelijk recente bespiegelingen over moleculaire binding. Resumeerend kunnen wij dus nog in het kort de basis aangeven: in de klassieke mechanica werken neutrale atomen eerst na wederzijdsche deformatie door polarisatie op elkaar in, terwijl volgens de moderne quantenmechanica de valentiekrachten der ongestoorde molekulen werkzaam zijn; met behulp van de storingstheorie worden

<sup>31)</sup> Max. Born, *Ergebn. exakt. Naturwissenschaften* **10**, 377—444 (1931), *Chemische Bindung und Quantenmechanik*. Zie verder: H. Weill, *Gruppentheorie und Quantenmechanik*, V, § 15, Spin und Valenz, *Gruppentheoretische Ordnung der Atom-spektra* (1931); E. Wigner, *Gruppentheorie und ihre Anwendung auf die Quantenmechanik der Atomspektren* (1931); enz. M. Born, *Z. Physik* **64**, 729—740 (1930); *Verh. deut. physik. Ges.* (3) **11**, 34 (1930); *Z. Physik* **75**, 1—29 (1932) e. a. J. C. Slater, *Phys. Rev.* (2) **34**, 1293; **35**, 511 (1930).

<sup>32)</sup> A. Unsöld, *Z. Physik* **43**, 563 (1927); verg. verder bijv. **45**, 430 (1927).

<sup>33)</sup> F. Hund, *Linienpektren und periodisches System*, Berlin, 1927; *Z. Physik* **40**, 729; **42**, 93; **43**, 805 (1927); *Z. Elektrochem.* **34**, 437 (1928) en *Ergebn. exakt. Naturwissenschaften* **8** (1929).

<sup>34)</sup> S. Mulliken, *Rev. mod. Phys.* **2**, 60 (1930) e. a.

dan antisymmetrische en symmetrische funkties verkregen, waarin de spinimpulsen worden ingevoerd; de ontaarding van het probleem door die invoering wordt opgeheven door den uit te breiden Pauli-regel.

Wij spreken thans de hoop uit, de belangrijkste punten van ons program verduidelijkt te hebben. Wij hebben hiervoor wel gebruik moeten maken van voor chemici ongewone mathematische voorstellingen van betrekkelijk groote fysieke irrealiteit. Desniettegenstaande hopen wij iets bijgedragen te hebben tot een beter en meer algemeen inzicht, hetwelk door den gestadigen arbeid der jongeren is verkregen, in de groote rol, die de quantenmechanika speelt bij de verklaring van de krachten, werkzaam bij een moleculaire binding.

662.758.2

## HET TOEVOEGEN VAN ALKOHOL AAN BENZINE OF BENZOL

door

H. A. J. PIETERS en H. KOOPMANS.

### I. Literatuuroverzicht.

Het toevoegen van alcohol aan benzine of benzol als motorbrandstof blijkt technisch gunstige resultaten op te leveren<sup>1)</sup>. Daar alcohol voor geringen prijs verkrijgbaar is, heeft het ook finantieele voordeelen. Achtereenvolgens zullen wij aan de hand van de literatuur bespreken: 1e. De technische voordeelen. 2e. Den invloed van water. 3e. Een voorstel voor het verwerken van alcohol met hoog watergehalte.

1. Het is uit proeven gebleken<sup>1)</sup>, dat de anti-knock-waarde van alcohol die van toluol overtreft. Stelt men die van toluol op 100, dan is die van alcohol 130. Daardoor is hogere compressie in den motor mogelijk met als resultaat een beter rendement (25 %). Bovendien verhindert alcohol de afzetting van kool op den cylinderwand en op de bougie, terwijl van een corrodeerende werking niets gebleken is.

Het alcohol-benzine mengsel is vluchtiger dan benzine alleen, zoodat de vulling grooter kan zijn.

De carburator behoeft voor het afwisselend rijden met alcohol-benzine of benzine alleen niet versteld te worden.

In vele landen is een benzine-alcohol mengsel in den handel en aan den weg verkrijgbaar.

2. Het watergehalte van den alcohol zou echter bij het gebruik van alcohol-benzine of -benzol-mengsels een bezwaar kunnen opleveren. De systemen alcohol-benzine-water, alcohol-benzol-water en alcohol-benzine-benzol-water zijn bepaald door F. Spausta<sup>2)</sup> voor 20° C. Het systeem alcohol-benzol-water is voor 25° C bepaald door J. Barbaudy<sup>3)</sup>. Spausta maakte mengsels van alcohol-

<sup>1)</sup> G. Schweitzer, L'état actuel de la question de l'alcool carburant. *Chimie & industrie* 28, 12 (1932).

<sup>2)</sup> F. Spausta, Ueber die Stabilität von Spiritus-Motorenbenzol und Benzinmischungen bei Gegenwart von Wasser (bei 20°). *Erdöl Teer* 8, 282, 301 (1932).

<sup>3)</sup> J. Barbaudy, Système alcool éthylique-benzène-eau à 25°. *Bull. soc. chim.* 39, 371 (1926).

benzine en alcohol-benzol (alcohol 99.7 % ig; zuivere benzol en benzine van gegeven kook-kurve) en bepaalde door titreeren, hoeveel water toegevoegd kon worden, voordat het mengsel ondanks schudden minstens 4 minuten troebel bleef. De resultaten zijn (afgerond) in de volgende tabel samen gevat:

Benzol of Benzine	Alkohol	Toe te voegen vol. % water voor	
		Benzol	Benzine
90	10	1	0.5
80	20	3	1.2
70	30	6	1.8
60	40	11	2.7
50	50	16	3.7
40	60		5.0
30	70		7.4
20	80		11.8

Het blijkt dus, dat benzol-alcohol-mengsels veel meer water kunnen bevatten dan benzine-alcohol-mengsels. Het zou dus kunnen zijn, dat men benzol-alcohol bracht in een tank, waarin nog benzine aanwezig was en dat zich dan water afscheidde. Om ook hierover georiënteerd te zijn, heeft Spausta nog het quaternaire systeem alcohol-benzine-benzol-water bepaald. In den driehoek, waarin alcohol, benzine en benzol de componenten zijn, heeft hij lijnen geteekend van constant watergehalte. Deze driehoek stelt ons in staat, alle praktische vraagstukken op te lossen. (Zie figuur 1). Het blijkt dan,

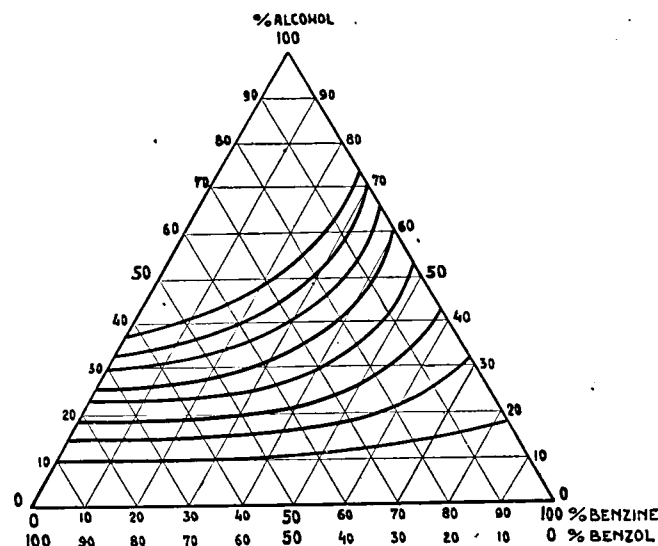


Fig. 1.

dat mengsels van benzol met alcohol veel meer water kunnen bevatten dan benzol alleen. Wanneer in benzol iets water komt, geeft dit direct storing in den carburateur door de afscheiding in 2 lagen. Met benzol-alcohol is dit niet het geval; komt er iets water in, dan wordt dit opgelost. Bij lagere temperatuur verschuiven de grenzen naar lagere oplosbaarheid van het water. Hierover zijn geen gegevens in de literatuur te vinden.

3. Heeft men alcohol van een te hoog watergehalte (zooals b.v. spiritus), dan kan men er door destillatie met benzol water uit verwijderen. Het ternaire stelsel alcohol-benzol-water (A. B. W.) heeft verschillende kookpuntminima (zooals alcohol-



water er een heeft bij 96 % alcohol<sup>4)</sup>. Deze zijn met de samenstelling der fracties in de volgende tabel verzameld:

Fractie	In de fractie aanwezige stoffen	Kookpunt °C	Samenstelling		
			A	W	B
1	A + W + B	64.85	18.5	7.4	74.1
2	A + B	68.25	32.4	—	67.6
3	W + B	69.25	—	8.8	91.2
4	A + W	78.15	95.6	4.4	—
5	A	78.3	100	—	—
6	B	80.2	—	—	100

Hieruit volgt, dat bij destillatie van een mengsel benzol-alkohol-water, waarin het watergehalte kleiner is dan 7.4 %, eerst bij 65° C fractie 1 overdistilleert tot alle water eruit is; de volgende fractie bestaat uit een mengsel van alcohol en benzol, kokende bij 68° C, de rest is zoo goed als zuivere alcohol. De 2e fractie is direct als motorbrandstof te gebruiken of kan evenals de derde fractie benut worden voor menging met benzol. Men houdt dus nog over de eerste fractie: 18.5 A, 7.4 W en 74.1 B. Heeft men hier wat van verzameld, dan kan men haar door toevoegen van water in 2 lagen scheiden; de eene laag is hoofdzakelijk benzol met iets water en alcohol, de andere laag is water met de rest van den alcohol en iets benzol. Destillatie van deze laatste geeft achtereenvolgens een beetje van de 1e fractie, dan fractie 4 en ten slotte water. Fractie 4 kan weer gebruikt worden om aan de brandstof toe te voegen. Op deze manier kan een waterrijke brandstof verkregen worden.

6. Heeft men alcohol met een gehalte van 96 % (fractie 4), dan is deze bij 20° C in alle verhoudingen met benzol mengbaar. Men krijgt dan geen waterrijke brandstof, maar als er geen benzine bijkomt, blijft het water opgelost. In de literatuur zijn geen gegevens bekend, bij welke temperatuur dit water niet meer zou oplossen.

## II. Oplosbaarheid van water in mengsels van alcohol en benzol tusschen -10° C en +25° C.

A. Aan bepaalde mengsels van alcohol en benzol, die met behulp van verdampenden aether op -10° C waren afgekoeld, werd uit een pipet water toegevoegd, totdat een troebeling blijvend optrad. Onder constant roeren werd dan de temperatuur bepaald, waarbij deze troebeling verdween. Deze zelfde temperatuur werd daarna weer gevonden bij opnieuw afkoelen als de temperatuur, waarbij de troebeling weer te voorschijn kwam. Dan werd de temperatuur 5° C verhoogd en de proef herhaald. Zoo bepaalden wij de oplosbaarheid van water in diverse alcohol-benzolmengsels bij verschillende temperaturen.

Bij de mengsels met 35 % alcohol was er geen bepaald punt te constateeren, waarbij de troebeling verdwijnt. Het oplossen van het water geschiedde hier geleidelijk via een soort colloïdale oplossing. Er waren nl. twee temperaturen waar te nemen, nl. ( $\alpha$ ) de temperatuur, waarbij de vloeistof in doorvallend licht helder werd (hoewel iets gekleurd, als gevolg van de dispersie) en ( $\beta$ ) de temperatuur, waarbij de vloeistof ook in opvallend licht helder

was (einde van den colloïdalen toestand van de oplossing).

Een zelfde verschijnsel deed zich voor bij de oplossingen met ongeveer 10 % alcohol. Hier konden wij onderscheiden: ( $\alpha$ ) de temperatuur, waarbij de vloeistof doorzichtig werd (hoewel dan nog druppeltjes van een andere fase in doorvallend licht zichtbaar waren) en ( $\beta$ ) de temperatuur, waarbij de vloeistof volledig homogeen was. Al deze temperaturen zijn genoteerd en in de tabellen opgenomen.

B. *Toestel.* Als toestel werd gebruikt het apparaat, waarin het stollingspunt van olie bepaald wordt (fig. 2). In de binnenbuis werd alcohol en benzol gepipetteerd, een roerder en een thermometer geplaatst.

In de buitenbuis (dubbelwandig) bevond zich de verdampende aether, waarin ook een thermometer stak.

## C. Gebruikte vloeistoffen en pipetten.

a. De alcohol werd verkregen door 96 %-igen alcohol met ongebluschte kalk 3 uur te koken. Daarna werd afgedestilleerd; van het destillaat (waarvan de eerste 100 cm<sup>3</sup> werden weggedaan),

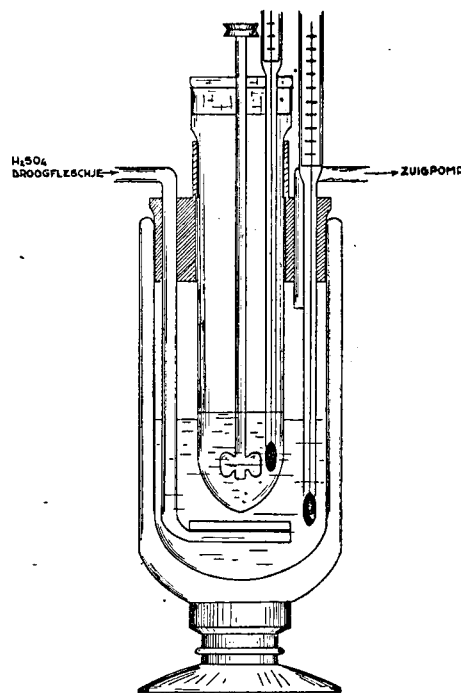


Fig. 2.

was het S.G. (22.4°/4°) = 0.78877. Dit komt overeen met 99.5 gew. % alcohol (U. S. Standards).

b. De gebruikte benzol was een motorbenzol met de volgende kenmerken: S.G. (21.2/4°) = 0.8737. „Kennijfer” = 96.8. Bij 100° C is 76.0 % overgedestilleerd.

Destillatie (volgens Kraemer en Spilker):

1e Dr	bij 83.2° C	35 % bij 86.9° C	70 % bij 95.6° C
5 %	84.5° C	40 „ 87.5° C	75 „ 99.0° C
10 „	84.9° C	45 „ 88.1° C	80 „ 106.0° C
15 „	85.2° C	50 „ 88.9° C	85 „ 117.0° C
20 „	85.5° C	55 „ 89.9° C	90 „ 134.4° C
25 „	86.0° C	60 „ 91.1° C	95 „ 150.0° C
30 „	86.4° C	65 „ 93.0° C	

c. De benzol werd afgepipetteerd met een pipet van 20 cm<sup>3</sup>. Deze bevatte bij kamertemperatuur 17.44 g benzol. Tevens werd voor benzol een ver-

<sup>4)</sup> S. Young, J. Chem. Soc., 81, 710 (1902).

deelpipet van 10 cm<sup>3</sup> gebruikt; totaal bevatte deze 8.74 g benzol. De alcohol werd gepipetteerd met een verdeelpipet van 10 cm<sup>3</sup>. Deze bevatte bij kamertemperatuur 7.87 g alcohol.

d. Het water was gewoon gedestilleerd water. Het werd afgemeten in een verdeelpipet van 1 cm<sup>3</sup>, die 1.002 g water bevat en waarvan de verdeling als juist beschouwd werd.

D. *Waarnemingen.* Uitgegaan werd van a cm<sup>3</sup> alcohol met b cm<sup>3</sup> benzol, toegevoegd w cm<sup>3</sup> water, bepaald de temperatuur (t° C), waarbij de troebeling verdwijnt resp. te voorschijn komt<sup>5)</sup>. Wanneer een tussenstadium optrad, bepaalden wij de 2 temperaturen t<sub>α</sub> en t<sub>β</sub>, die onder A reeds zijn omschreven. Met benzol zonder alcohol konden wij vaststellen, dat de hoeveelheid water, die daarin oplost, te verwaarlozen is. In den regel werd een nieuwe hoeveelheid water toegevoegd aan de vloeistof, die reeds gebruikt was voor een troebelpuntsbepaling.

a	b	w	t	t <sub>α</sub>	t <sub>β</sub>
0	40	0	5.8	—	—
5	35	0	—	∠-10	∠-10
		0.32	—	-1.5	+1.5
		0.32 + 0.09	—	22	40
5	35	0.25	∠-15	—	—
		0.25 + 0.05	—	-6.8	1.0
10	30	0	∠-10	—	—
		0.90	-9.3	—	—
		0.90 + 0.07	-2.7 ↑ ↓ ↑	—	—
		0.97 + 0.10	6.2 ↑	—	—
		1.07 + 0.10	6.0 ↓	—	—
			15.0	—	—
10	30	1.20	15.9	—	—
		1.20 + 0.20	26.0	—	—
5	25	0	—	∠-10	∠-10
		1.77	—	-9.8	-7.0
		1.77 + 0.14	—	-4.8	-1.0
		1.91 + 0.15	—	-1.7	-4.5
		2.06 + 0.10	—	-4.2	-7.1
		2.16 + 0.15	—	-10.2	-13.2
15	25	2.40	—	13.0	16.0
		2.40 + 0.20	—	20.3	22.5
20	20	0	∠-10	—	—
		2.75	-9.8	—	—
		2.75 + 0.20	-5.0 ↑ ↓ ↑	—	—
20	20	3.10	-4.5	—	—
		3.10 + 0.23	0.7 ↑ ↓ ↑	—	—
		3.33 + 0.20	5.0 ↓ ↑	—	—
		3.53 + 0.23	9.5	—	—
		3.76 + 0.28	14.8	—	—
20	20	4.36	19.3	—	—
		4.36 + 0.30	25.6	—	—
30	10	7.65	-11.0	—	—
		7.65 + 0.50	-5.1	—	—
		8.15 + 0.50	+ 0.7	—	—
		8.65 + 0.50	5.7	—	—
30	10	9.00	4.5	—	—
		9.00 + 0.50	9.3	—	—
		9.50 + 0.50	13.7	—	—
		10.00 + 0.50	17.7	—	—
		10.50 + 1.00	26.2	—	—

<sup>5)</sup> Dit is in de tabel door pijltjes aangegeven.

Zoo nu en dan echter gingen wij weer uit van een nieuw mengsel, om de fouten te ontgaan, die op den duur zouden kunnen ontstaan, tengevolge van verdampingsverliezen en door afleesfouten bij het pipetteeren. Dit is in de tabel aangegeven.

E. *Berekening.* Voorbeeld: 35 cm<sup>3</sup> benzol + 5 cm<sup>3</sup> alcohol bevat 30.55 g benzol; 3.91 g alcohol en 0.02 g water. Het percentage alcohol is dus

$$A = \frac{3.91}{34.46} \times 100 = 11.4 \%$$

Bij t<sub>α</sub> = -10° C is er in opgelost 0.30 + 0.02 = 0.32 g water. Per 100 g van een mengsel van alcohol en benzol is dat dus

$$W = \frac{100}{34.46} \times 0.32 = 0.928 \text{ g.}$$

De op deze wijze berekende waarden voor W zijn in de volgende tabel verzameld. (Zie ook de grafiek in fig. 3).

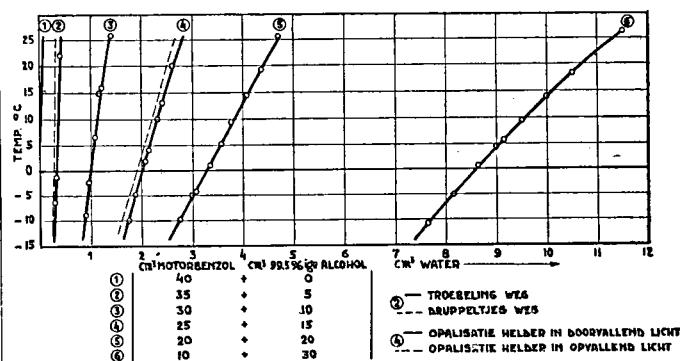


Fig. 3.

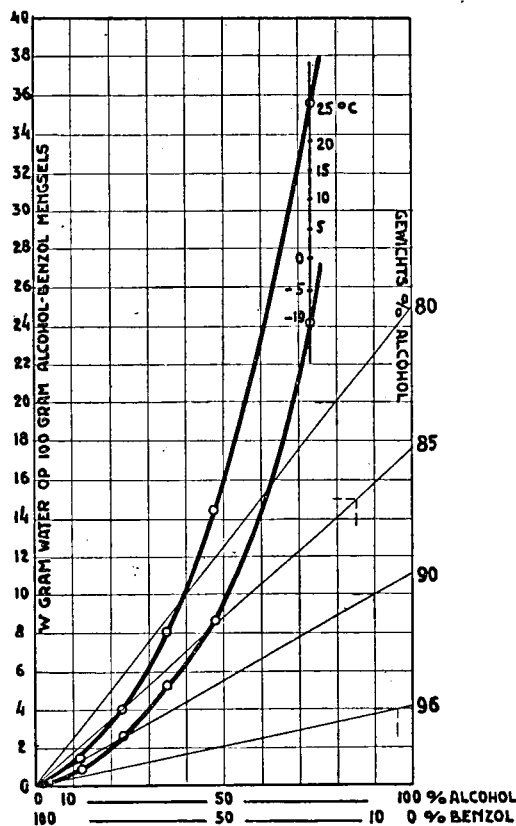


Fig. 4.

## G. Beschrijving van Figuur 4.

Op de horizontale as is uitgezet de samenstelling van het alcohol-benzol-mengsel (in gewichtsprocenten) Op de linker verticale as vindt men het aantal grammen water (W) dat juist oplost in 100 gram van het alcohol-benzol-mengsel. De bijbehorende oplosbaarheidslijnen zijn alleen aangegeven voor  $-10$  en  $+25^{\circ}\text{C}$ . De lijnen, die voor tusschenliggende temperaturen gelden, liggen er tusschen in (zie tabel). Men kan uit de figuur ook afleiden, hoeveel waterhoudenden alcohol men bij een bepaalde temperatuur aan benzol kan toevoegen. Daartoe is op de rechter verticale as aangegeven het alcoholgehalte van den toe te voegen alcohol.

Zoo bevat 96% ige alcohol 96 g alcohol en 4 g water. Verbindt men nu de punten 0 water, 0 alcohol met 4 water en 96 alcohol, dan krijgt men een lijn, die de samenstelling aangeeft van de mengsels van benzol met 96% ige alcohol en dan in de plaats komt van de horizontale as. Om nu te vinden, hoeveel x% ige alcohol men aan motorbenzol kan toevoegen, zoodat er bij  $-10^{\circ}\text{C}$  geen ontmenging plaats vindt, verbindt men het punt 0 water 0 alcohol met het punt x alcohol (100-x) water (op de verticale as). Het snijpunt van deze lijn met de oplosbaarheidslijn voor  $-10^{\circ}\text{C}$  geeft de gevraagde samenstelling.

A	11.4		23.0		35.0		47.3		72.9	
$\downarrow t$	$\alpha$	$\beta$		$\alpha$	$\beta$					
-10	0.84	0.93	2.76	5.16	5.45	8.5	24.3			
-5	0.87	0.99	2.91	5.37	5.84	9.1	25.7			
0	0.93	1.05	3.09	5.97	6.26	10.2	27.0			
+5	0.96	1.07	3.30	6.43	6.61	11.0	28.4			
10	0.99	1.13	3.47	6.85	7.15	11.8	30.0			
15	1.05	1.19	3.65	7.25	7.51	12.7	31.9			
20	1.07	1.25	3.85	7.67	7.92	13.5	33.7			
25	1.10	1.28	4.06	8.08	8.38	14.3	35.6			

## F. Resultaat.

1. De oplosbaarheid van water in alcohol-benzol-mengsels neemt bij hogere alcohol-percentages sterk toe.

2. De temperatuur-coëfficiënt van de oplosbaarheid van water in alcohol-benzol-mengsels is slechts klein. Zij neemt toe bij hoger alcohol-percentage.

3. Toevoeging van 96% ige alcohol aan benzol kan geen afscheiding van water tengevolge hebben bij temperaturen boven  $-10^{\circ}\text{C}$ .

Treebeek, Centraal Laboratorium der Staatsmijnen in Limburg, Maart 1933.

545.171 : 547.571.12

METHODE TER BEPALING VAN HET  
GEHALTE AAN BROMIDE IN MENGSELS  
VAN ZILVERCHLORIDE EN -BROMIDE.

door

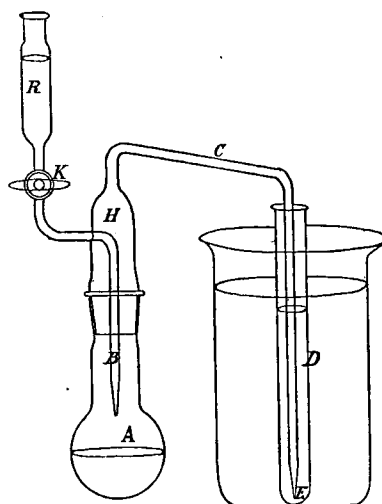
D. H. PEERBOOM VOLLER.

Het in AgBr aanwezige broom wordt door middel van chloor in statu nascendi vrijgemaakt. Vervolgens worden broom en chloor overgedistilleerd, opgevangen in verdunde natronloog en omgezet in NaBr, NaOBr, NaCl en NaOCl.

Hiertoe wordt een apparaat gebeeld als afgebeeld in bovenstaande figuur. In de kolf A ( $50\text{ cm}^3$ ) met ronden bodem worden achtereenvolgens gebracht 2 g (broomvrij) NaCl, 0.5 g  $\text{KMnO}_4$ , het te onderzoeken nauwkeurig afgewogen mengsel AgCl + AgBr en 10 à 12  $\text{cm}^3$  gedistilleerd water. De kolf met ronden bodem wordt gesloten met een ingeslepen helm H,

waardoorheen een ingesmolten toevoerbus B gelegenheid geeft verdund zwavelzuur te laten bijdruppelen uit het reservoir R door het openen van kraan K<sup>1)</sup>.

Als gevolg van de intredende reacties komen



Schaal 1 : 4.

chloor en broom vrij, worden door de tweemaal omgebogen afvoerbus C geleid in een reageerbuis D en opgevangen in 18  $\text{cm}^3$  n NaOH. Ter afkoeling is de reageerbuis geplaatst in een bekerglas, gevuld met koud water.

Men bezige bij de analyse (stikstofvrij) zwavelzuur met een s.g. van circa 1.63 (70%  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) en late dit zóódanig in de kolf A druppelen, dat een langzame, regelmatige gasontwikkeling plaats vindt, zoodat de gasbellen in een rustig tempo bij E ontwijken en door de natronloog strijken.

Nadat 4 à 5  $\text{cm}^3$  zwavelzuur is toegevoegd, verwarmt men de vloeistof in de kolf A, aanvankelijk met een zéér kleine vlam om geleidelijk aan al sterker en sterker te verhitten en ten slotte met vrije vlam de laatste resten chloor en broom over te stoomen (hierbij oppassend voor terughevelen). Indien er  $\text{MnO}_2$  mocht overblijven, voegt men nog wat zwavelzuur toe en kookt zoolang, tot de vloeistof in de kolf A kleurloos is; zij bezit dan een kookpunt van omstreeks  $111^{\circ}\text{C}$ . en bevat nòch vrij chloor, nòch vrij broom. Men kan zich hiervan overtuigen door de vloeistof uit te gieten in circa 250  $\text{cm}^3$  gedistilleerd water, KJ en stijfsel toe te voegen, waarbij geen blauwkleuring zal optreden.

De in de reageerbuis D aanwezige vloeistof wordt kwantitatief overgebracht in een Erlenmeyer-kolf van 200  $\text{cm}^3$ . Indien deze vloeistof naar onderchlorigzuur mocht rieken, worden een paar druppels normaal NaOH toegevoegd, tot zij niet meer naar HOCl riekt.

Volgens de methode, omschreven in het Chem. Weekblad 1931, welke methode in overleg met den Heer J. H. van der Meulen eenigszins gewijzigd is, worden NaBr en NaOBr omgezet in  $\text{NaBrO}_3$ .

Een voordeel van de hierboven omschreven werkwijze is, dat het benodigde hypochloriet bij de analyse ontstaat en wel ten gevolge van het in normaal NaOH opgevangen chloor.

Voorts brengt men 3 g  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  10 aq. in den

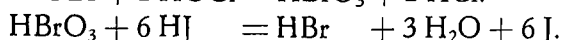
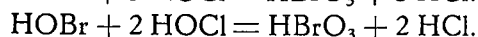
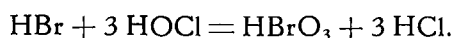
<sup>1)</sup> Dergelijke apparaten zijn verkrijgbaar bij de N.V. v.h. J. C. Th. Marius te Utrecht

Erlenmeyer, verhit op een waterbad tot 85° à 90° C ter oxydatie van het bromide tot bromaat, voegt 1 g gekristalliseerd boorzuur toe, waardoor de vloeistof zwak zuur reageert en duidelijk naar onderchlorigzuur riekt, verwarmt gedurende 5 minuten op 85° à 90° C ter volledige oxydatie tot bromaat, koelt de kolf in koud water af tot ongeveer 35° C, giet 25 cm<sup>3</sup> n H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> bij om de overmaat hypochloriet onschadelijk te maken, brengt de vloeistof tot koken, voegt 12 cm<sup>3</sup> n NaOH toe en kookt hierna nog 6 minuten om alle H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> te ontleden<sup>2)</sup>.

Vervolgens koelt men de kolf in koud water af tot kamertemperatuur, voegt 2 cm<sup>3</sup> normaal KJ, 7 cm<sup>3</sup> 5 n HCl en drie druppels eener molybdeen-zuur-oplossing toe als katalysator<sup>3)</sup>.

Na eenige malen omschudden kan dan na verloop van 5 minuten het vrijgekomen jodium getitreerd worden met 1/100 n thiosulfaat en stijfsel als indicator. Wanneer men te spoedig tot titreeren overgaat, zal men last ondervinden van nablawen; daarom is 5 minuten wachten noodig.

De aangegeven methode heeft het groote voordeel, dat als gevolg van de oxydatie van NaBr en NaBrO tot NaBrO<sub>3</sub> na het toevoegen van KJ en het aanzuren met HCl op ieder atoom Br zes atomen J vrijkomen.



Iedere cm<sup>3</sup> 1/100 n thiosulfaat, bij de titratie verbruikt, correspondeert derhalve met  $\frac{1.878}{6} = 0.313$  mg AgBr.

Alvorens tot het maken van analyses over te gaan, moet door een volledige blinde proef de blanco-waarde der gebezigde chemicalen bepaald worden. Indien men voldoende voorzorgen in acht neemt, valt deze blanco-waarde zeer gering uit.

Men bereide broomvrij NaCl door een koude geconcentreerde oplossing van keukenzout te verzadigen met chloor, vervolgens te koken, in te dampen en het verkregen NaCl te drogen bij 120° C.

Verder moet zooals boven reeds gezegd is, zwavelzuur vrij van stikstof-verbindingen gebruikt worden, omdat anders door aanwezigheid van salpeterzuur in het distillaat te veel jodium vrijgemaakt zou worden.

Voor de bereiding van n NaOH bezige men „Natrium hydricum purum in rotulis” van E. Merck en voor die van n H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> „Perhydrol” (30% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) van E. Merck.

De n KJ-oplossing moet bij voorkeur versch bereid zijn of anders in een bruine flesch in het donker bewaard worden.

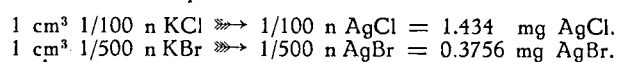
Bij inachtneming van deze voorzorgen zal de blanco-waarde niet meer bedragen dan 0.3 cm<sup>3</sup> 1/100 n thiosulfaat, welk bedrag van alle bij het titreeren gevonden uitkomsten afgetrokken moet worden.

Uit de volgende analyses in duplo moge de graad van nauwkeurigheid der aangegeven methode blijken.

<sup>2)</sup> Uit een sterk alkalische oplossing laat H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> zich door uitkoken volkomen verdrijven. Het toevoegen van enkele druppels osmiumzuur als katalysator ter ontleding van H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> verdient geen aanbeveling, omdat dit OsO<sub>4</sub> in tegenwoordigheid van chloraten later bij het titreeren in sterke mate nablawen teweegbrengt.

<sup>3)</sup> De oplossing van Na<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub> behoeft niet sterker te zijn dan 1/10 mol per l.

De te onderzoeken mengsels van AgCl en AgBr werden bereid door bij bekende hoeveelheden 1/100 n KCl en 1/500 n KBr voldoende overmaat 1/50 n AgNO<sub>3</sub> te voegen, het neerslag uit te wasschen en in de kolf A te spoelen.



I. 32 cm<sup>3</sup> 1/100 n KCl + 21 cm<sup>3</sup> 1/500 n KBr geven  
45.89 mg AgCl + 7.89 mg AgBr.

Bij het titreeren werd gevonden  
25.1, 25.4 cm<sup>3</sup>, gemiddeld 25.25 cm<sup>3</sup> 1/100 n thio  
af blanco 0.3 cm<sup>3</sup>

$$24.95 \text{ cm}^3 = 24.95 \times 0.313 = 7.81 \text{ mg AgBr}.$$

II. 25 cm<sup>3</sup> 1/100 n KCl + 8 cm<sup>3</sup> 1/500 n KBr geven  
35.85 mg AgCl + 3.005 mg AgBr.

Bij het titreeren werd gevonden  
9.8, 9.7, gemiddeld 9.75 cm<sup>3</sup> 1/100 n thio  
af blanco 0.3 cm<sup>3</sup>

$$9.45 \text{ cm}^3 = 2.96 \text{ mg AgBr}.$$

III. 10 cm<sup>3</sup> 1/100 n KCl + 4 cm<sup>3</sup> 1/500 n KBr geven  
14.34 mg AgCl + 1.5 mg AgBr.

Bij het titreeren gevonden  
5.3, 5.2 cm<sup>3</sup>, gemiddeld 5.25 cm<sup>3</sup> 1/100 n thio  
af blanco 0.3 cm<sup>3</sup>

$$4.95 \text{ cm}^3 = 1.55 \text{ mg AgBr}.$$

De aangegeven methode maakt het ook mogelijk, in mengsels van chloriden en bromiden het gehalte aan ieder der bestanddeelen te bepalen door met een bekende hoeveelheid 1/50 n AgNO<sub>3</sub> de halogeniden neer te slaan, in het filtraat met behulp van 1/50 n KCNS volgens Volhard de overmaat AgNO<sub>3</sub> terug te titreeren, het gehalte aan bromiden langs den bovenomschreven weg te bepalen en uit het restant het percentage der chloriden te berekenen.

Utrecht, Pharmacologisch Lab. der Univ., Maart 1933.

## BOEKAANKONDIGINGEN.

6.0026(022)

Dizionario di Merceologia e di Chimica Applicata, uitgegeven door Prof. Dr. G. V. Villavecchia met medewerking van Dr. G. Fabris, Dr. G. Rossi en Dr. R. Bellano, 5e herziene en vermeerderde druk. I. Albermosco-Cuscuto, 1223 pp., 1929; II. Damiana-Mussena, 1096 pp., 1930; III. Naftalina-Sena, 1043 pp., 1931; IV. Senapa-Zucchero, 1205 pp., 1932. Milaan, Ulrico Hoepli, 18 × 24 cm, L. 60, 60, 60 en 80.

Het bovengenoemde werk mag een aanwinst op het gebied der warenkennis genoemd worden. Het geeft inlichtingen over vele producten, die men in andere boeken op dit gebied niet of slechts terloops vindt behandeld. Het commercieele standpunt domineert bij de behandeling; bereidingsmethoden der verschillende producten vindt men slechts beknopt beschreven.

Vreemde namen zijn wel eens verhaspeld, terwijl de gegevens soms niet geheel betrouwbaar zijn. In dit opzicht moge bijv. naar het artikel verwezen worden, waarin de maten en gewichten der verschillende landen behandeld worden. Bij Nederland wordt vermeld, dat het metrieke stelsel officieel gangbaar is onder de volgende benamingen: „elle” = 1 meter; „palm” = 0.1 m; „pound” = 1 kg; „once” = 0.1 kg!

Dit hoeft m.i. evenwel geen bezwaar te zijn het werk ter hand te nemen, temeer, daar de tekst voor den gemiddelden niet-Italiaansch kennenden academicus wel leesbaar is en in band 4 een uitmuntend, 285 bladzijden beslaand, register in vijf talen, t.w. Italiaansch, Fransch, Duitsch, Engelsch en Spaansch is opgenomen.

Wat de gegevens betreffende de productie, in- en uitvoercijfers, douanetarieven, betreft, moge opgemerkt worden, dat ze voldoende bijgewerkt zijn, evenwel grotendeels van Italiaansche toestanden rekenschap afleggen.

De uitvoering van het werk is goed; het bevat geen illustraties.

Joh. Mayer.

\* \* \*

612.015(022)

S. Edlbacher, Kurzgefasstes Lehrbuch der physiologischen Chemie, 2. Auflage. Berlin, Walter de Gruyter & Co., 1932, 252 pp., 16 × 24 cm, RM. 9.50, geb. RM. 11.—.

Deze 2e druk verscheen drie jaar na den eersten druk. Het werk is verdeeld in: 1. beschrijvend gedeelte, 2. algemeene begrippen, 3. stofwisseling, en is bedoeld als leerboek. De chemie van de hoofdgroepen der voedingsstoffen en lichaamsbestanddeelen (koolhydraten, vetten en wassen, lipoiden en galzuren, eiwitten, nucleïnestoffen) is zeer kort, maar met veel formules behandeld, echter zonder beschrijvende details.

De modernste opvattingen worden vermeld, zooals b.v. die van Tollens en in het bijzonder van Haworth over de constitutie der suikers. In het hoofdstuk over de lipoiden en galzuren zijn de opvattingen van Wieland over de structuur der galzuren medegedeeld.

In het tweede deel worden behandeld: osmotische druk, kolloïden, waterstofionenconcentratie, ampholyten, mechanisme der biologische oxydatie en fermenten. Het hoofdstuk over de biologische oxydatie bevat de theorieën van Wieland en Warburg.

In het derde deel worden besproken vetstofwisseling, koolhydraatstofwisseling, eiwitstofwisseling, nucleïnestofwisseling en bloed en hun samenhang met de oxydatieve processen. Ook hier zijn, zeer kort, de recente gegevens vermeld.

Bij de bespreking der koolhydraatstofwisseling in de spier worden de uitkomsten der onderzoekingen van Meyerhof en Lohman genoemd; bij die der tumoren die van Warburg. De bespreking der inwendige secretie en der hormonen is eveneens zeer beknopt.

Dit boekje zal tezamen met het „Practicum der physiologischen Chemie” van denzelfden schrijver (zie Chem. Weekblad 1932, blz. 746) zonder twijfel goede diensten aan studeerenden in medicijnen en biologie bewijzen.

A. Grunbaum.

\* \* \*

543.006(437)

J. V. Dubský, Pamětní spis ústavu analytické chemie přírodovědecké fakulty Masarykovy University v Brně (Gedenkschrift van het laboratorium voor analytische chemie der Masaryk-Universiteit te Brno), 110 blz., 53 afb., Brno 1932.

Dit gedenkschrift is uitgegeven ter herinnering aan de inwijding van het laboratorium op 21 Mei 1931. De ondergeteekende had het voorrecht de plechtigheid bij te wonen als vertegenwoordiger der Groningsche Universiteit, waaraan Prof. Dubský, vóór zijn benoeming te Brno, als privaats-docent werkzaam was.

De beschrijving van het laboratorium wordt in het Tsjechisch gegeven, maar de onderschriften der talrijke foto's zijn ook in het Fransch, Duitsch en Engelsch vertaald, zoodat men bij het doorbladeren een indruk krijgt van de geheele inrichting.

Het instituut bestaat uit twee verdiepingen en een sousterrain met te zamen 50 kamers, en een zolder. De

breedte is 62 m, de diepte 16 m, de hoogte ruim 15' m.

Het gebouw is fors en solide, de indeeling doelmatig, de installatie practisch en eenvoudig.

De bezoeker wordt dadelijk getroffen door de helderheid en lichtheid van zalen, kamers en gangen en de netheid van het geheel. De bedekking van de analytische werktafels en een deel der wanden met witte tegels maakt een frisschen indruk. Wie niet bedenkt, dat de Tatra rijk is aan hout en dat de zeer ontwikkelde Tsjechische houtindustrie goedkoop werkt, zou geneigd zijn de keurige parketvloeren en de mooie laboratoriumt afels als uitzonderingen te beschouwen op den strengen eenvoud, die het geheel kenmerkt.

Behalve de talrijke jongere studenten, die de analytische practica bezoeken, werken thans in het laboratorium 25 doctorandi aan een analytisch-chemisch proefschrift.

Het geschrift bevat ook de bij de opening gehouden toespraken en een bibliographie van een vijftigtal publicaties, uitgegaan van het voorloopig ingerichte oude laboratorium in de jaren 1927—1932.

H. J. Backer.

\* \* \*

633.73(022)

J. Hagen, De koffiecultuur, vierde druk; No. VII van „Onze Koloniale Landbouw”. Haarlem, H. D. Tjeenk Willink & Zoon, 1932, 119 pp., 58 fig. en 1 kaart, 16 × 23 cm, f 2.25, geb. f 3.—.

Het is thans 20 jaar geleden, dat het eerste nummer van „Onze Koloniale Landbouw” uitkwam; het geregeld verschijnen van nieuwe drukken toont het belang der twaalf boekjes.

Op zuiver chemisch gebied is in de meeste weinig of niets te vinden, maar vele chemici hebben direct of indirect bemoeienis met de producten uit Indië.

Populair wordt de quintessens van de cultuur in haar vollen omvang, inclusief dus de bereiding, gegeven.

Merkwaardig is, dat nog al de oorspronkelijke medewerkers de herdrukken verzorgen.

De auteur van dit deel, oud-planter, al vele jaren niet meer practisch werkzaam, heeft er ijverig naar gestreefd zijn boekje weer up to date te brengen, waarin hij door het raadplegen der nieuwe literatuur wel geslaagd is. Ook door het opnemen van verscheidene nieuwe foto's, speciaal op het gebied van de ziekten en van de bereiding, heeft de nieuwe druk gewonnen.

A. J. Ultée.

\* \* \*

66.061.8(022)

Dr. Ir. L. Piatti, Die Wiedergewinnung flüchtiger Lösungsmittel. Verlag Wilhelm Pansegrau, Berlin-Wilmersdorf, 1932, 274 pp., 15 × 23 cm, RM. 10.—, geb. RM. 12.—.

Gedurende den oorlog van 1914 van groote beteekenis geworden in de springstof-, lak-, cellon- en kunstzijde-industrieën, heeft de terugwinning van organische oplosmiddelen ook in tal van andere industrieën haar beteekenis behouden. Als voorbeeld zij hier alleen gewezen op het belang van de terugwinning van de gebruikte oplosmiddelen bij het z.g. droogspinnen van acetaatzijde en bij de impregnatie van weefsels met de solutie van rubber en benzine. De talrijke octrooien en de verspreide literatuur over de terugwinning van vluchtige oplosmiddelen vinden in het hierboven genoemde werk van Piatti een overzichtelijke behandeling, terwijl de talrijke wijzen van terugwinning tot vier hoofdgroepen worden terug gebracht, welke elk voor zich uit een physisch-chemisch-, bedrijfstechnisch en bedrijfseconomisch oogpunt worden gezien.

Druk en uitvoering van het werk zijn goed, zoodat het geheel ten zeerste ter bestudeering en raadpleging kan worden aanbevolen aan allen, die in hun bedrijf met organische oplosmiddelen werken.

C. J. Rondberg.

\* \* \*

663.6(058)

Vom Wasser, Ein Jahrbuch für Wasserchemie und Wasserreinigungstechnik, herausgegeben v. d. Fachgruppe für Wasserchemie des Vereins Deutscher Chemiker. Bd. VI (1932), 262 pp. Verlag Chemie G. m. b. H., Berlin W. 35, RM. 18.—, geb. Mk. 20.—.

Dit zesde deel bevat tal van bijdragen op het gebied van waterzuivering, wateronderzoek en waterverontreiniging. Het afvalwater blijft vrijwel buiten beschouwing; daarentegen is bijzondere aandacht gewijd aan de z.g. minerale wateren in het Rijngebied. Na een voorwoord van Bach treft men de volgende mededeelingen aan:

Paquet, Fresenius, Quellen (Das andere Rheinland). Tillmans, Hirsch, Eschenbrenner, Ueber die Geschwindigkeit der Entsäuerung kohlensäurehaltiger Wässer beim Marmorrieselungsverfahren. Bach, Bedeutung u. Wert d. laufenden chem., bakter. u. biol. Wasseruntersuchung f. d. Trinkwasserversorgung von Stadt u. Land. Bach, Die Wege z. Beseitigung unangenehmen Geschmacks aus Trinkwasser. Olszewski, Versuche z. Wasserdesinfektion mit Cer-Präparaten. Prée, Bereitung v. Radiumbädern. Naumann, Beschaffenheit u. Prüfung techn. Brauchwässer. Gaisser, Speisewasserpflege im Spiegel der Geschichte. Hofer, Ultramikroskopische Beobachtungen z. Beurteilung d. Wassers. Czensny, Ein vereinfachtes Stufenkolorimeter f. Wasseruntersuchung. List, Speisewasserfragen im Hochdruckkesselbau. Splittgerber, Einige Fragen a. d. Praxis d. Kesselspeisewasserbehandlung. Haupt, u. Schroeder, Kritische Bemerkungen zur Phosphorsäurebestimmung in Kesselwässern. Mengele, Die Herstellung von Trinitriumphosphat. Leick, Umsetzung von Kalzium- und Magnesiumsulfat mit Natriumkarbonat, Natriumhydroxyd und Kalziumhydroxyd. Waser u. Husmann, Untersuchungen a. d. Limmat. Sierp, Beurteilung der Wassererschmutzung mittels des Filterblätterverfahrens. Haupt, Fischsterben durch saures Wasser.

Voor de ook hier te lande actueele kwestie der ontzuring van agressieve wateren is de studie van Tillmans c.s. van het grootste belang; duidelijk blijkt, welke moeilijkheden verbonden zijn aan het vraagstuk der koolzuurbinding door marmer.

Uit het artikel van List zij de aandacht gevestigd op de blz. 192—195 over de niet en wel doelmatige constructies van meng- en bezinkvaten.

Een vraagteeken behoort bij Bach's opmerking (blz. 98): „So wird sich z.B. Wasser das aus Bleirohren Blei „gelöst hat, keimfrei erweisen, weil Blei in hohem Grade „bakterientötend ist“.

Indien touristisch georiënteerde artikelen als van Paquet op zeer bescheiden schaal in Vom Wasser blijven verschijnen, behoeft dit nog geen verandering te betekenen in het cachet van de zoo belangwekkende reeks.

A. Massink.

\* \* \*

53(076)

Practische oefeningen in de natuurkunde, ten dienste van het middelbaar- en middelbaar technisch onderwijs door Drs. M. Hellingman en Dr. F. Goudriaan, leeraren M. T. S. Dordrecht. 2e deel. 2e herz. druk 1932. 155 pp., 15 × 23 cm, geb. f 2 50. J. Muusses, Purmerend.

Dit tweede deel geeft een verzameling van met zorg gekozen oefeningen. Een 30-tal is gewijd aan de toegepaste electriciteitsleer o.a. invloed van uitw. weerstand en aantal elementen op de stroomsterkte, weerstandsbepalingen, ijken van amp.- en voltmeter, vervaardiging van shunt en voorschakelweerstand, controleering der wetten van Faraday enz. De behandeling der werkwijzen is zeer duidelijk, doch in directe aansluiting met dictaat, onderwijsmethode en apparatuur, zooals deze aan de M. T. S. Dordrecht worden toegepast. De opzet dezer

oefeningen heeft de bedoeling, de leerlingen tot zelfwerkzaamheid en zelf nadenken aan te sporen. Meer schetsmatige figuren omtrent opstelling, voorts opgave van materiaal en afmetingen der gebruikte apparaten en onderdeelen zouden in dit opzicht het geheel ten goede komen.

De methode, die ik bij de bespreking van het 1<sup>ste</sup> dl (1932, 61) een nadeel achtte, nl. bij elke gelijksoortige oefening de telkens herhaalde beschrijving der handgrepen, is helaas gehandhaafd. Eén inleidend hoofdstukje bij elke serie zou m.i. een grooter nuttig effect opleveren en het steeds bestaande gevaar van te automatisch handelen aanmerkelijk tegen gaan. De leiding van den docent kan en moet tijdig ingrijpen bij foutieve opstellingen en handgrepen.

Ofschoon wij er nog ver van af zijn, om bij het M.O. dergelijke nuttige en inzicht verhelderende werkzaamheden door de leerlingen zelf te laten uitvoeren, mag dit boekje voor de docenten geen onbekende blijven.

G. Eversmann.

\* \* \*

535.566.2(022)

T. M. Lowry, The Optical Rotation of Liquids, its Variation with Wave Length, Temperature, Solvent and Concentration; Miscellaneous publication No. 118 Department of Commerce, Bureau of Standards, Washington, 1932, 106 pp., 15 × 23 cm.

In een groot aantal tabellen, waarin de wetenschappelijke feiten van vóór 1 Januari 1923 zijn verwerkt, vindt men vele nuttige wetenswaardigheden over het optiese draaiingsvermogen van oplossingen, de verandering hiervan met de golflengte, temperatuur, oplosmiddel en concentratie. Men bedenke echter, dat voor suikers naar de Saccharimetry Section van de International Critical Tables wordt verwezen en dat de gebruikte litteratuur, waarvan men een uitvoerige lijst achter in het boekje vindt, slechts tot 1923 loopt.

C. C. Molster.

\* \* \*

389 1(022)

The International Metric System of Weights and Measures. Washington, 1932, Bureau of Standards, 13 pp., 15 × 23 cm.

Deze publicatie geeft een kort verslag over het ontstaan van het metrieke stelsel, enkele inlichtingen over het internationale bureau voor maten en gewichten, over de internationale standaardmaten en gewichten enz.

Verder treft men een overzicht aan, waarin aangegeven worden: de verschillende eenheden, hun onderling verband, de afkortingen, die gebruikt worden en een vergelijking van de eenheden met diegene, welke in Amerika gebruikelijk zijn.

Verder worden nog de verschillende departementale besluiten vermeld, welke de invoering van het metrieke stelsel in de Vereenigde Staten tot gevolg hebben gehad.

P. L. Blanken.

\* \* \*

546.3(022)

J. Lamirand et H. Pariselle, Cours de chimie II: Métaux. Paris, Masson et Cie., 1933, 382 pp., 16 × 25 cm, 135 afb., frs. 60.

Naast de gebruikelijke behandeling van de zuivere chemie der metalen en hun verbindingen, hebben de schrijvers in dit werk ook een overzicht gegeven van verschillende fysische en fysisch-chemische verschijnselen.

Zoo worden bijv. besproken: soortelijke warmte, dichtheid, uitzetting, vluchtigheid, warmtegeleiding en elektrische geleiding, spectra enz.

Na een korte inleiding over enkele fysische onderzoeksmethodes van metalen en metaalalliages, wordt met talrijke smeltdiagrammen een uitgebreid overzicht

gegeven over de in de praktijk voorkomende mogelijkheden op dit gebied.

De hierop volgende beschouwingen over waterige zoutoplossingen (oplosbaarheidslijnen, dampspanningslijnen) kunnen ruimschoots voldoende worden geacht, om naderhand bij de afzonderlijke bespreking der diverse metalen en metaalzouten den lezer een goed inzicht te geven in de procédés als: de bereiding van conversiesalpeter, van soda (volgens Solvay) enz.

Zeer uitvoerig wordt de metallurgie van het koper en het ijzer behandeld, waarbij ook weer met behulp van de volledige smeltdiagrammen de samenstelling en de eigenschappen van diverse brons- en messingsorten, gietijzer en staal besproken worden.

Door zijn duidelijkheid en volledigheid kan dit boekwerk m.i. alleszins worden aanbevolen als leidraad bij de studie van de anorganische en physische chemie der metalen.

De uitvoering is zeer goed verzorgd en de prijs niet te hoog.

P. L. Blanken.

## CHEMISCHE KRINGEN.

*Amsterdamsche Chemische Kring.* Op Vrijdag 12 Mei a.s., des avonds te 8.15 uur, spreekt Prof. Dr. J. D. van der Waals Jr. In het gebouw van den Keuringsdienst van Waren, Keizersgracht 732, over „De onnauwkeurighedsrelaties van Heisenberg”. Introductie vrij.

*Chemische Kring Breda.* In de vergadering van 28 Maart sprak Mej. Ir. J. C. Meiss over: „Doel, beteekenis en wijze van verkrijgen van octrooien en eenige opmerkingen over de rechten en verplichtingen van den uitvinder in dienstbetrekking”.

De spreekster begon, onder verwijzing naar artikel 1 en artikel 30 der Octrooiwet, met het geven van een algemeen begrip over hetgeen onder een octrooi verstaan wordt, welke rechten men er mede verkrijgt en welk doel men er mede hoopt te bereiken. Zij wees er op, dat de werking territoriaal en de langste duur beperkt is.

Vervolgens besprak zij eenige exploitatiemogelijkheden, die voor verschillende categorieën octrooibezitters verschillend zijn. Producenten zullen gewoonlijk andere wegen volgen dan particulieren; voor particulieren is de minst moeilijke weg verkoop van het octrooi of van de uitvinding; verder bestaat de mogelijkheid licentie te verleen (art. 33 Octrooiwet). De producent zal gewoonlijk de hem volgens art. 30 toegekende rechten toepassen. Gewezen werd op de gevaren, die de producent loopt bij het najagen van monopolieposities, doordat de concurrentie geprikkeld wordt tot overtroeven van de geoctrooierde vindingen. Hierbij werden eenige voorbeelden aangehaald.

Voorts werd de wijze van behandeling van aanvragen om octrooi aan den Octrooiraad aan de hand van een schema besproken. Zonder hier verder dieper op in te gaan, wees de spreekster op de gevaren, waar een octrooi na verleen nog aan bloot staat, als nietighedsacties en inbreuk.

Volgens de moderne wetgevingen komt het octrooi in principe toe aan den uitvinder; dit is in de wetten der verschillende landen op verschillende wijzen geformuleerd. Uitvoerig ging de spreekster in op de uitzondering op dezen regel, gegeven in art. 10 der Octrooiwet, waarbij de rechten en verplichtingen van werkgever en werknemer, die onder de omstandigheden van art. 10 eerste lid verkeerden, worden uiteen gezet, waarbij zij naging, wanneer deze omstandigheden geacht kunnen worden aanwezig te zijn.

Na er op gewezen te hebben, dat de uitvinder-werknemer, die niet onder de omstandigheden verkeert van art. 10 eerste lid, door den wetgever niet beschermd is, gaf de spreekster als haar meening te kennen, dat ook hier eenige bescherming van de als regel economisch zwakke partij wel gewenscht zou zijn.

Na afloop der voordracht ontspan zich een zeer uitgebreid vraaggesprek, waarin de spreekster nog gelegenheid vond op diverse algemeene en speciale kwesties, als recht van voorgebruik, de werkwijze van den Octrooiraad, enz. dieper in te gaan.

Voor de vele aanwezigen was de zeer interessante lezing een buitengewoon nuttige voorlichting op een terrein, waar voor den inventieven chemicus talloze voetangels en klemmen kunnen liggen.

De volgende vergadering van den Kring is bepaald op Dinsdag 23 Mei, om 8.30 uur nam. in Hotel de Schuur. Prof. Dr. G

van Iterson hoopt dan te spreken over: „De stand der chemie van het lignine”.

## PERSONALIA, ENZ.

*Hoofdcmissie voor de Normalisatie in Nederland.* Door de commissie zijn o.a. de volgende normaalbladen vastgesteld: *Brandweermateriaal*. N 337. Keuringsvoorschriften voor rubberingen en voor de rubber van slangen. Dit blad vermeldt de eischen, waaraan de rubber moet voldoen, alsmede de wijze, waarop het materiaal beproefd moet worden.

*Keuringsvoorschriften voor bouwmaterialen.* N 493 t/m N 495: Cement. Uitvoering der mechanische keuringsproeven. Deze normaalbladen vormen een aanvulling van de bladen N 481-N 487; keuringseischen voor cement, in zoverre dat zij een omschrijving geven van de wijze waarop de mechanische keuringsproeven ter bepaling van de hoedanigheid van cement dienen te worden uitgevoerd, zooals de bepaling van het begin der binding, het onderzoek naar de vormhoudendheid, de fijnte van maling, en de uitvoering der druk- en trekproeven.

N 496: Tras: Uitvoering der keuringsproeven. Op dezelfde wijze als de bladen N 493 t/m N 495 geeft dit normaalblad voorschriften voor de beproefing van tras in aansluiting aan de gestelde keuringseischen aan tras volgens N 488.

N 497: Kalk. Uitvoering der mechanische keuringsproeven. Hiervoor geldt hetzelfde als hierboven onder N 493 t/m N 495 is medegedeeld. De eischen, waaraan de kalk moet voldoen, zijn vermeld op N 489-N 491.

N 484: Hoogovencement. Dit blad omvat de definitie van hoogovencement alsmede voorschriften, waaraan bij keuring dient te worden voldaan, t.w. chemische samenstelling, begin der binding, vormhoudendheid, fijnte van maling, trek- en drukvastheid alsmede verpakking en gewicht.

De normaalbladen zijn verkrijgbaar bij het Centraal Normalisatie Bureau, Koningskade 23, 's-Gravenhage, en de boekhandel

*Commissie ter bestudeering van het vraagstuk der overbevolking van Universiteiten en Hoogescholen en der oververzadiging van de Maatschappij met intellectueel geschoolden.* De groote werkloosheid onder de intellectueelen, welke thans in bijna alle landen van de wereld heerscht, heeft „The International Student Service” er toe gebracht te bevorderen, dat in ieder land een onderzoek wordt ingesteld naar den stand van het vraagstuk en naar de verwachtingen, die men in deze voor de naaste toekomst kan koesteren.

Het Nederlandsch Comité van genoemde instelling is er in geslaagd een Studiecommissie voor deze belangrijke zaak in het leven te roepen. De algemeene richtlijnen zijn reeds opgesteld en van de meeste speciale commissies zijn reeds de leden benoemd. Die voor studie en beroep der chemici bestaat uit Prof. Dr. H. R. Kruyt (Utrecht), Dr. W. P. Jorissen (Leiden) en den heer J. Th. G. Overbeek, chem. stud. (Utrecht).

Op blz. 278 van het Chem. Weekblad is reeds een statistiek opgenomen van de studeerenden in de chemie in Nederland, op blz. 284 is een beknopt overzicht gegeven van de bij de Chemische Arbeidsbeurs ingeschrevenen. Laatstgenoemde statistiek geeft echter stellig geen volledig beeld van de werkloosheid onder de chemici, daar niet alle werkloze chemici zich bij die Arbeidsbeurs hebben opgegeven. Misschien is haar bestaan niet doorgedrongen tot het meerendeel der niet-leden van de Nederl. Chem. Vereeniging. De medewerking van alle leden wordt ingeroepen tot het verkrijgen van een volledig overzicht van de werkloosheid onder de Nederlandsche chemici. *Mededeeling van de namen van afgestudeerden, die nog geen betrekking bekleeden, wordt dringend verzocht.*

*Onze Keuringsdiensten.* Ingediend is een nota van wijziging in het wetsontwerp „Wijziging en verhooging van het vijfde hoofdstuk der Rijksbegroting voor het dienstjaar 1933”.

Aan de toelichting wordt ontleend, dat de post voor het aandeel van het rijk in de kosten van de keuringsdiensten voor 1933 met f 350.000 verminderd was. Deze vermindering berustte op een misverstand. Men wenscht de bezuiniging op de rijksbijdragen te beperken tot f 175.000 overeenkomstig de oorspronkelijke bedoeling. Daartoe dient de desbetreffende post met f 175.000 te worden verhoogd.

De bezuiniging wordt gevonden door korting op de salarissen, door inkrimping van personeel van enkele te zwaar bezette diensten en door verlaging van het salarisspeil. Daartoe wordt de algemeene maatregel van bestuur tot uitvoering van art. 13 der wet (voorwaarden voor de rijksbijdragen) gewijzigd.

Men verzoekt ons, de aandacht te vestigen op de veertiende „Tentoonstelling van chemische industrieën”, die in de week van 4 December 1933 te New-York (Grand Central Palace) zal worden gehouden.

\* \* \*

*Korrosionstagung 1933.* Op 19 en 20 Mei zal de Reichsausschuss für Metallschutz e. V. te Berlijn deze vergadering houden in het hoofdgebouw der Technische Hoogeschool te Berlin-Charlottenburg, Berliner Strasse 171.

#### TER BESPREKING ONTVANGEN BOEKEN

(aanvragen te richten tot de redactie).

- B. Bavink, *Ergebnisse und Probleme der Naturwissenschaften; eine Einführung in die heutige Naturphilosophie*, 5. neubearb. Aufl. Leipzig, S. Hirzel, 1933, 650 blz., 89 afb., RM. 15, geb. RM. 17.
- J. Postma, *Atoomtheorie en celtrillingen*. Assen, van Gorcum & Comp., 1933, 57 blz., f2.90.
- E. F. Russ, *Die elektrische Warmbehandlung in der Industrie*. München, R. Oldenbourg, 1933, 259 blz., 240 afb., geb. RM. 14.
- H. Holter, K. Linderström-Lang and J. Brönnicke Funder, *The peptic decomposition of casein*. Copenhagen, C. mpt. rend. Lab. Carlsberg, 19, no. 10, 1933, 32 blz., Kr. 1.65.
- J. Lamort, *Glasschmelzöfen*. Leipzig, Otto Spamer, 1932, 186 blz., 104 fig., RM. 18, geb. RM. 20.
- G. Tammann, *Der Glaszustand*. Leipzig, L. Voss, 1933, 123 blz., 86 fig., kart. RM. 8.70.
- Chemical engineering and chemical catalogue. A catalogue of heavy & fine chemicals, raw material, machinery, plant & equipment applicable to production industries, standardised, condensed and cross-indexed, 9th edition.* London, Leonard Hill, 1933, 282 blz.
- R. Ehrhardt, *Tabellen zur Berechnung von Kalianalysen*, 2. Aufl. Halle, W. Knapp, 1933, 61 blz., RM. 2.80, geb. RM. 3.90.
- L. Zehnder, *Der Aether im Lichte der klassischen Zeit und der Neuzeit*. Tübingen, Verlag der H. Laupp'schen Buchhandlung, 1933, 76 blz., RM. 3.20.
- Oil and Soap, official organ of the American Oil Chemists' Society*, Vol. 9, no. 1. Chicago, Gillette Publ. Co., 1933.
- K. Bernhauer, *Grundzüge der Chemie und Biochemie der Zuckerarten*. Berlin, J. Springer, 1933, 365 blz., RM. 32, geb. RM. 33.80.
- Combustion, a reference book on theory and practice*, 3d edition. New-York, American Gas Association, 1932, 208 blz., 58 fig., § 2.—
- E. H. Richards and D. W. Cutler, *The purification of waste waters from beet sugar factories*. London, H. M. Stationery Office, 1933, 157 blz., 7/6.

#### CORRESPONDENTIE, ENZ.

*Men koop bij voorkeur bij hen, die in het Chem. Weekblad adverteeren. Dit bevordert het plaatsen van advertenties, hetgeen ook een voordeel is voor de Nederl. Chem. Vereeniging.*

\* \* \*

*Snelle publicatie.* Indien men snelle publicatie wenscht van een kort artikel (zonder figuren) en dit getypt (geheel persklaar) des Maandags inzendt, kan het nog in de aflevering van den eerstvolgenden Zaterdag verschijnen.

\* \* \*

Men vraagt het huidige adres van Ing. Franz Beck, vroeger bij de Enka werkzaam, op wiens naam de Nederlandsche octrooien 9656 en 10.261 staan.

\* \* \*

In een vergadering van het Bestuur der Amerikaansche Chemische Vereeniging is de volgende motie, voorgesteld door Prof. Bogert, aangenomen:

“The American Chemical Society recognizing fully the need of and approving drastic economy in all government expenditures, believes it a duty, as patriotic Americans and scientists, to emphasize the importance of fundamental scientific research to the rehabilitation, progress, and prosperity of nations, and to express the hope that this fact will be given the consideration it deserves by industry, municipal, state, and federal authorities”.

Wij hopen, dat deze motie ook hier te lande weerklink moge vinden.

\* \* \*

*Advertentierubriek.* Menigmaal worden advertenties inzake vacatures ter plaatsing toegezonden nadat de tekst van het Weekblad reeds is afgedrukt. Zij kunnen dan niet meer onder „Aangeboden betrekkingen” worden vermeld. *Men raadplege dus ook steeds de advertenties.*

#### Hoogewerff-fonds.

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

De aanvragen moeten liefst vóór 1 Augustus aan dit adres zijn ingekomen

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

#### VRAAG EN AANBOD.

(plaatsing gratis voor leden; bij inzending en aanvraag porto in te sluiten).

*Ter overneming aangeboden:*

- Holleman, 4 deelen *Chemie: Organische 1907, 1912, 1915, 1919; 1 deel anorganisch, 1920.*
- H. Kopp, *Geschichte der Chemie*, 4 deelen, 1843—1845.
- „ *Beiträge zur Geschichte der Chemie*, 1 deel, 1869.
- „ *Zur Entwicklung der Chemie*, 1 deel, 1873.
- „ *Sonst und Jetzt*, 1 deel, 1867.
- J. von Liebig, *Ueber Gährung*.
- „ *Ueber Quelle der Muskelkraft*.
- „ *Ueber Ernährung*, 1870.
- „ *Chemische Briefen*, 1 deel, 1878.
- „ *Scheikundige brieven van J. v. Liebig*, vertaald door van Bemmelen, 3 deelen, 1864.
- „ *Reden und Abhandlungen*, 1874.
- „ *Berzelius u. Liebig, Ihre Briefe*, 1831—1845.
- Dammer, *Handbuch der anorganischen Chemie*, 4 Bde, 1892—1903.
- „ *Chemische Technologie der Neuzeit*, 3 Bde, 1911.
- Ernst Cohen, *Leben und Wirken van 't Hoffs*, 1912.
- Van 't Hoff, *Studien zur chemischen Dynamik*, 1896.
- „ *Etudes de dynamique chimique*, 1884.
- „ *Ozeanische Salzablagerungen*, 2 deelen, 1905.
- „ *Bildung u. Spaltung von Doppelsalzen*, 1897.
- „ *Lagerung der Atome in Raume*, 2 deelen, 1877, 1894.
- „ *Theoret. u. physik. Chemie*, 2 deelen, 1899, 1900.
- „ *Chem. Grundlehren nach Menge*, Massu Zeit. 1912.
- „ *Zinn, Gips und Stahl*, 1901.
- „ *La chimie dans l'espace*, 1875.
- „ *Equilibre chim., syst. gaz. ou dissous à l'état dilué*.
- „ *Ueber die Theorie der Lösungen*, 1900.
- „ *Entwickl. exacter Naturwiss. im 19. Jahrh.*, 1900.
- W. Ostwald, *Electrochemie, ihre Geschichte und Lehre*, 1896.
- „ *Grundriss der allgem. Chemie*, 1899.
- „ *Allgemeine Chemie, I: Stöchiometrie*, 1891; II: Thermochemie, 1893.
- „ *Die Schule der Chemie, I: Allgemeines*, 1903; II: Die Chemie der wichtigsten Elemente und Verbindungen, 1904.
- W. Ostwald, *Hand- und Hilfsbuch zur Ausführung phys. chem. Messungen*, 1893.
- „ *Grundlinien der anorganischen Chemie*, 1904.
- „ *Die Energie und ihre Wandlungen, 1887 (Antrittsvorlesung)*.
- R. Meyer, *Jahrbuch der Chemie*, 22 deelen, 1899—1912.

*Het aangeboden en gevraagde wordt driemaal geplaatst. Wenscht men daarna nog plaatsing, dan is daarvoor een nieuwe opgave noodig. Men wordt dringend verzocht dadelijk kennis te geven, indien plaatsing niet meer noodig is.*