

CHEMISCH WEEKBLAD

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

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

Redactie-Commissie: Dr. G. de Bruin, Prof. Dr. H. G. Bungenberg de Jong, Dr. R. T. A. Mees,
Dr. J. W. Terwen en Ir. F. G. Waller.

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. — 74^{ste} Algemeene vergadering. — Aangeboden betrekkingen, werk, enz. — Gevraagde betrekkingen. — Prof. Dr. I. M. Kolthoff, De vorming en eigenschappen van neerslagen. Theorie der coprecipitatie. IIA. — Boekaankondigingen. — Chemische kringen. — Personalialia, enz. — Correspondentie, enz. — Ramsay Memorial Fellowship. — Vraag en aanbod. — Verbetering.

MEDEDEELINGEN VAN HET ALGEMEEN BESTUUR DER NEDERLANDSCHE CHEMISCHE VEREENIGING.

Nieuwe leden.

De in het Chemisch Weekblad van 3 Februari 1934 genoemde candidaat-leden zijn thans aangenomen als (gewone of buitengewone) leden.

Candidaat-leden:

Prof. Dr. Walter Qvist, Åbo (Finland), Professor der allgemeinen chemischen Technologie an der Akademie Åbo; voorgesteld door Dr. Jan Smit te Amsterdam en Dr. G. J. van Meurs te Dordrecht.

G. J. O. Zonnenberg, chem. cand., Leiden, Rapenburg 4; voorgesteld door Dr. W. P. Jorissen en Drs. P. A. Jonquière, beiden te Leiden.

Veranderingen aan te brengen in de ledenlijst.

- Blz. 24: Abel (Mej. Ir. S. J.), Rotterdam, G. W. Burgersplein 13.
 „ 26: Bergh (Mej. W. H. M. v. d.), chem. stud., Groningen, Hooge der A la.
 „ 30: Broekman (Ir. H. M. van Mourik), Springs (Transvaal), Canmore Mansions, flat I, empl. b. d. West Springs Ltd.
 „ 33: Cysouw (Dr. H. A.), Utrecht, Hugo de Grootstraat 20 bis, ass. prop. chemie.
 „ 39: Gaade (Drs. W.), Leiden, Rijsburgerweg 177.
 „ 41: Grient (Drs. J. H. van der), Linschoten.
 „ 42: Hammen (Drs. J. P. van der), Amsterdam-Z., Ceintuurbaan 382 bv.
 „ 45: Hisschemöller (Dr. Ir. F. W.), Utrecht, Rijnlaan 227.
 „ : Hoeffelman (Ir. J. M.), Amsterdam-C., Heerengracht 101, scheik. b. d. B. P. M.
 „ 49: Jansen (Dr. M. P. J. M.), Deventer, Hotel „De Keizerskroon“, Stroommarkt 10.
 „ 74: Sparenburg (Drs. J.), Utrecht, Mgr v. d. Weteringstraat 106.
 „ : Stedehouder (Dr. P. L.), Bussum, van Lijndenlaan 14, scheik. b. d. B. P. M.
 „ 76: Taverne (Dr. Ir. N. J. A.), den Haag, Frankenstraat 4.
 „ 80: Vries (Dr. C. L. de), Leiden, Fruinstraat 8.

* * *

74^{ste} ALGEMEENE VERGADERING te Leiden, 23—25 Mei 1934.

Prof. Dr. J. J. Blanksma te Leiden heeft zich bereid verklaard, op Donderdag 24 Mei a.s., des morgens na de Huishoudelijke Vergadering, een voordracht te houden, getiteld:

„Intramoleculaire atoomverschuivingen“.

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

Aangeboden betrekkingen, werk, enz.

Gezocht voor tijdelijk een medewerker (in den Haag, Delft of Leiden), die over een speciaal (biochemisch) onderwerp de literatuur bijeen kan zoeken en een overzicht daarvan kan schrijven. Brieven, onder het motto *biochemie*, te richten tot de Chem. Arbeidsbeurs, Leiden, Zoeterwoudsche Singel 18, met ingesloten porto voor doorzending.

* * *

Deventer, R.H.B.S., leeraar *scheikunde*, met 1 Sept 1934. Getal wekelijks te geven lesuren vermoedelijk 10. Aanmelding vóór 13 April 1934 bij den inspecteur van het Gymn. en M.O. in de 6e Inspectie te 's-Gravenhage.

* * *

Men zoekt iemand met *practische* ervaring op het gebied van opgelost celluloid. Brieven, onder motto „*Celluloid*“, met ingesloten porto voor doorzending, te richten tot de Chem. Arbeidsbeurs, Leiden, Zoeterwoudsche Singel 18.

* * *

Men schrijfe ook aan de Chemische Arbeidsbeurs voor ander gewenscht werk.

* * *

Gevraagd voor een half jaar een physico-chemicus voor metingen op het gebied van potentiaalsprongen enz. boven monomoleculaire lagen, in laboratorium te Haarlem. Kleine toelage, mogelijk ook reiskosten. Brieven onder motto *metingen* aan de Chemische Arbeidsbeurs, Zoeterwoudsche Singel 18, Leiden, met ingesloten porto voor doorzending.

Gevraagde betrekkingen*) (plaatsing gratis voor leden), nieuwe opgaaf.

No. 87. Scheik. ing., diploma Delft 1926, met praktijk in zeepfabriek en analytisch laboratorium, zoekt betrekking. Eventueel later financiële deelneming.

No. 90. Chem. drs., bekend met levensmiddelenleer en bacteriologie, tevens onderwijspraktijk, zoekt betrekking als chemicus of als leeraar.

No. 94. Dr. in de scheikunde te Amsterdam is bereid lessen te geven in schei- en natuurkunde bij het gymasiaal en middelbaar onderwijs en met studenten te repeteren: anorgan., organ., fysische en physiol. chemie.

No. 138. Scheik. ing., 24 jaar, diploma Delft 1933, met binnenl. en buitenl. praktijk en handelservaring, in bezit van ingenieursbureau, zoekt betrekking, researchwerk, literatuuronderzoek, lessen, enz.

No. 140. Scheik. ing., diploma Delft 1927, verantwoordelijke positie bekleed hebbende bij groote concerns, over de beste getuigschriften beschikken, zoekt leidende functie in chemisch bedrijf. Financiële deelneming op den duur niet uitgesloten.

No. 148. Scheik. ing., diploma Delft, met 9-jarige bedrijfservaring op verschillend gebied, met uitstekende getuigschriften en prima referenties, zoekt andere betrekking.

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

541.183.58
DE VORMING EN EIGENSCHAPPEN VAN
NEERSLAGEN.
THEORIE DER COPRECIPITATIE II A *)

door
I. M. KOLTHOFF.

De adsorptie aan ionogene neerslagen.

Reeds vroeger ¹⁾ werd een overzicht gegeven van de adsorptie van zouten uit oplossingen aan ionogene kristallen. Stilzwijgend wordt nu in de literatuur aangenomen, dat:

1°. de adsorptie in het algemeen aan het geheele oppervlak plaats heeft, m.a.w. dat de adsorptie-energie aan alle plaatsen van het oppervlak dezelfde is;

2°. bij de adsorptie van een zout, dat geen ion met het rooster gemeen heeft, steeds aequivalente hoeveelheden vreemde kationen en anionen worden geadsorbeerd. Wanneer b.v. het vreemde anion sterk en het kation weinig adsorbeerbaar is, dan wordt het laatste bij de adsorptie van het anion mee naar het oppervlak getrokken, en omgekeerd.

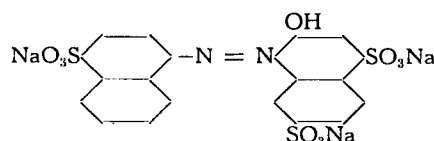
Deze voorwaarden zijn nu in het algemeen niet vervuld. Ofschoon elke ionenadsorptie als het gevolg van de electrostatistische aantrekking tusschen roosterionen en geadsorbeerde ionen optreedt, kan het effect toch op verschillende manieren tot uiting komen, in de eerste plaats al omdat het oppervlak van een neerslag niet uniform is, doch verschillende actieve plaatsen bevat. Hier heeft de adsorptie gemakkelijker plaats dan aan het normale oppervlak. In de tweede plaats moeten we in aanmerking nemen, dat een ionogeen neerslag niet alleen de neiging heeft, zijn eigen ionen te adsorberen, maar dat het een analoge werking op alle andere ionen uitoefent. In den evenwichtstoestand der kinetische uitwisseling tusschen oppervlak en oplossing gaan er in de tijdseenheid evenveel ionen in oplossing als uit de laatste op het oppervlak vastgelegd of m.a.w. geadsorbeerd worden. Zijn er nu vreemde ionen in de oplossing, die sterk door het neerslag worden geadsorbeerd, dan zal er een concurrentie optreden tusschen roosterionen en vreemde ionen om geadsorbeerd te worden. Wint een vreemd ion het daarbij, dan zal er een overmaat van het roosterion van hetzelfde ladingsteeken in de oplossing komen. Inderdaad zullen we hieronder zien, dat een dergelijke „verdringings-adsorptie” vrij algemeen voorkomt.

We willen nu de verschillende „soorten” adsorptie wat nader bespreken.

A. Uitwisselingsadsorptie aan chemisch zuivere ionogene neerslagen. (Niet-aequivalente adsorptie van een electrolyt, dat geen ion met het rooster gemeen heeft).

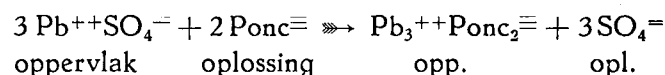
Schudden we een chemisch zuiver ionogeen neerslag met een oplossing van een zout, dat geen ion met het rooster gemeen heeft, terwijl één der soorten ionen van het electrolyt sterk adsorbeerbaar is, dan

kan dit het roosterion van hetzelfde ladingsteeken aan het oppervlak verdringen, waarbij het laatste in oplossing wordt gezonden. Een aequivalente adsorptie van het kation en het anion van het vreemde electrolyt wordt daarbij dus niet gevonden. Deze verdringende adsorptie kan plaats hebben op het geheele oppervlak of alleen op actieve plaatsen. Het eerst is deze verdringingsadsorptie waargenomen door I. M. Kolthoff en Ch. Rosenblum ²⁾. Zij gebruikten zuiver loodsulfaat, dat maanden lang na de precipitatie was uitgewasschen en waarvan het oppervlak zoowel volgens de radioactieve methode van Paneth als door meting onder het microscoop was bepaald. Bij de adsorptie van de kleurstof „Neucoccin” (= Ponceau 4 R)



bleek, dat het adsorptie-evenwicht reeds binnen een half uur schudden was bereikt. Bij een bepaalde ponceau-concentratie in de oplossing bereikte de hoeveelheid geadsorbeerde kleurstof een grenswaarde; het oppervlak was dan aan kleurstof verzadigd. Het bleek, dat in het verzadigde oppervlak 1 ponceau-ion was geadsorbeerd per 6 moleculen loodsulfaat. De adsorptie vindt over het geheele oppervlak plaats, terwijl de geadsorbeerde ponceau-ionen de sulfaat-ionen aan het oppervlak verdringen.

Aan het oppervlak heeft dus de volgende reactie plaats:



Hierbij zij opgemerkt, dat deze reactie alleen aan het oppervlak optreedt; het loodzout van ponceau 4 R is niet als afzonderlijke phase in evenwicht met de oplossing, daar het oplosbaarheidsproduct niet is overschreden. Een aequivalente adsorptie der beide soorten ionen van het ponceau 4 R heeft dus niet plaats; de anionen verdwijnen uit de oplossing, terwijl de natrium-ionen daarin quantitatief achterblijven. Dit werd op overtuigende wijze aangetoond door 45 g loodsulfaat met 92 cm³ eener kleurstofoplossing te schudden, die 119 mg ponceau en 13.6 mg natrium per l bevatte. Nadat het adsorptie-evenwicht was bereikt, was er 67 % kleurstof en geen spoor natrium geadsorbeerd. Uit een ander soort proeven bleek, dat de gevonden verschijnselen niet aan een hydrolytische adsorptie konden worden toegeschreven (adsorptie van het vrije sulfozuur van de kleurstof, waarbij een aequivalente hoeveelheid hydroxyl-ionen in de oplossing zouden komen. De proeven werden later door W. van Fischer ³⁾ op meer uitvoerige wijze met loodsulfaat en wol-violet 4 BN herhaald. Deze kleurstof wordt zeer sterk door loodsulfaat geadsorbeerd, terwijl het loodzout niet te moeilijk oplosbaar is, zoodat ook adsorptieproeven in oplossingen, welke een overmaat lood-ionen bevatten, kunnen worden uitgevoerd, zonder dat het loodzout van wol-violet zich als zoodanig kan afscheiden. Bij analyse van de gezuiverde

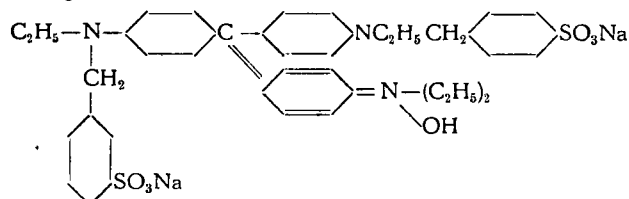
²⁾ I. M. Kolthoff en Ch. Rosenblum, J. Am. Chem. Soc. 55, 2664 (1933).

³⁾ Master's Thesis, University of Minnesota 1933; in Maartnummer van J. Am. Chem. Soc. 56 (1934).

*) Zie voor I Chem. Weekblad 31, 102 (1934).

¹⁾ Chem. Weekblad 29, 307, 332 (1932).

kleurstof bleek, dat deze niet de samenstelling heeft, zooals in de kleurstoftabellen is aangegeven, ($C_{41}H_{44}N_3O_6S_2Na$), doch een dinatriumzout is met de volgende structuur formule



De verzadigingstoestand wordt reeds bij kleine eind-concentraties van de kleurstof in de oplossing bereikt, zooals uit de volgende tabel blijkt.

Tabel 1. Adsorptie van wol-violet aan loodsulfaat. (Curve b in Fig. 1).

Begin-concentratie wol-violet mg per l	Eind-concentratie wol-violet mg per l	Wol-violet geadsorbeerd per 1g PbSO ₄ mg
50	30.9	0.96
100	65.2	1.74
150	108.0	2.10
200	152.0	2.40
300	252	2.41
500	451.8	2.41
1000	952.2	2.39

} verzadigd oppervlak.

Uit het bekende specifieke oppervlak (met ThB bepaald) en de hoeveelheid kleurstof in den verzadigingstoestand geadsorbeerd, kon worden afgeleid, dat per 1.5 molecuul loodsulfaat aan het oppervlak 1 kleurstof-ion was geadsorbeerd. Daar het volgens de radioactieve methode gemeten specifieke oppervlak waarschijnlijk iets te groot is (zie het volgende hoofdstuk over de Kinetiek der adsorptie), vinden we dus, dat de sulfaat-ionen aan het oppervlak min of meer volledig door de kleurstof-ionen worden verdrongen. Er werden ook proeven genomen, waarbij de adsorptie van de kleurstof bij aanwezigheid van een overmaat lood- en sulfaat-ionen in de oplossing is bepaald. De resultaten waren volkomen in overeenstemming met de verwachting (voor de interpretatie zie ook hieronder). Een overmaat lood-ionen bevordert de adsorptie, zoodat nu de verzadigingstoestand bij een veel kleinere concentratie aan wol-violet in de oplossing is bereikt; is er echter een overmaat sulfaat-ionen in de oplossing, dan wordt het den kleurstof-ionen moeilijker gemaakt om de SO₄-ionen aan het oppervlak te verdringen, zoodat een verzadiging eerst bij een veel grotere concentratie aan kleurstof optreedt. Zooals bij vergelijking van Tabellen 1, 2 en 3 en uit Fig. 1 blijkt, wordt in alle drie gevallen dezelfde verzadigingstoestand bereikt.

Tabel 2. Adsorptie van wol-violet bij aanwezigheid van een overmaat lood (in 10⁻³ n loodnitraat) (Curve c in Fig. 1).

Begin-concentratie wol-violet mg per l	Eind-concentratie wol-violet mg per l	Geadsorbeerd wol-violet per g PbSO ₄ mg
50	21.8	1.41
100	57.5	2.13
200	150.4	2.45
500	452.3	2.38
700	651.1	2.44
1000	952.8	2.36

} verzadigd oppervlak.

Tabel 3. Adsorptie van wol-violet bij aanwezigheid van een overmaat sulfaat (in 10⁻³ n natriumsulfaat) (Curve d in Fig. 1).

Begin-concentratie wol-violet mg per l	Eind-concentratie wol-violet mg per l	Geadsorbeerd wol-violet per g PbSO ₄ mg
50	31.4	0.93
100	69.9	1.51
200	160.1	2.00
500	455.0	2.25
700	651.7	2.41
1000	951.6	2.42

} verzadigd oppervlak.

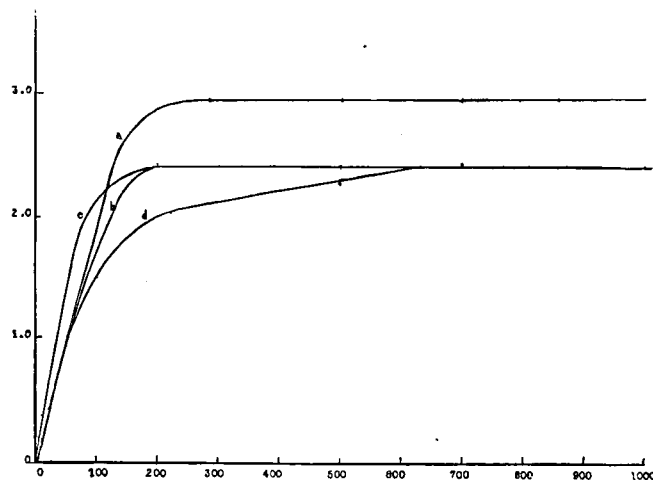
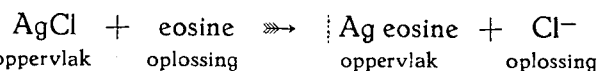
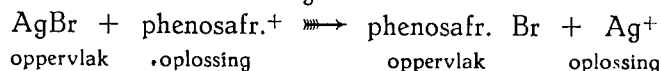


Fig. 1. Eindconcentratie in opl.

Eigenlijk is de verdringing van rooster-ionen door vreemde ionen reeds lang bekend, ofschoon nooit als zoodanig geïnterpreteerd. Zoo blijkt uit de klassieke proeven van Fajans⁴⁾, dat eosine reeds sterk door zilverchloride wordt geadsorbeerd, wanneer er een overmaat chloor-ionen in de oplossing is, ofschoon het oplosbaarheidsproduct van zilvereosinaat niet is overschreden:



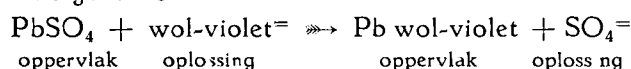
Iets analoogs werd door Fajans en Erdy Gruz⁴⁾ bij de adsorptie van de basische kleurstof phenosafranine aan zilverbromide gevonden:



Wel is waar hebben we hier te doen met een verdringing van primair geadsorbeerde chloor-ionen aan zilverchloride, resp. zilver-ionen aan zilverbromide, doch waarschijnlijk zal de verdringing ook aan het oppervlak van de zuivere zilverhalogeniden („Neutralkörper“) optreden. Immers het phenosafranine wordt ook aan zuiver zilverbromide geadsorbeerd; een overmaat zilver-ionen vermindert, een overmaat bromide-ionen bevordert de adsorptie. Deze gevallen zijn eenigszins analoog met de door ons bestudeerde adsorptie van wol-violet aan loodsulfaat, waarbij wij voor het eerst aantoonen, dat de adsorptie een verdringend karakter had, en dat de geadsorbeerde wol-violet-ionen de sulfaat-ionen aan het oppervlak verdringen. In de eerste plaats werd toch weer vastgesteld, dat alleen het kleurstof-ion bij de adsorptie uit de oplossing verdwijnt, terwijl de

⁴⁾ Zie speciaal K. Fajans en T. Erdy Gruz, Z. physik. Chem. A 158, 97 (1931).

natrium-concentratie onveranderd blijft. Maar ook op een geheel verschillende manier werd het *verdringen-de karakter* der adsorptie met zekerheid aangetoond Volgens de reactie:

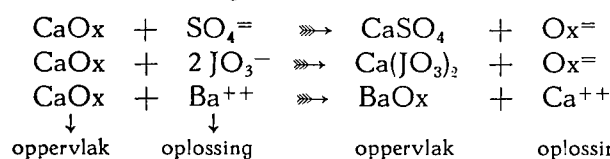


gaan er bij deze adsorptie evenveel aequivalenten sulfaat-ionen in oplossing als er wol-violet-ionen worden geadsorbeerd. Schudt men dus wol-violet met veel loodsulfaat, dan zal de oplossing een overmaat sulfaat-ionen bevatten, terwijl de lood-ionen-concentratie evenredig afneemt (het oplosbaarheidsproduct van loodsulfaat blijft constant). Er werden nu proeven genomen, waarbij 10 g loodsulfaat 4 dagen in een thermostaat bij 25° werd geschud met 250 cm³ eener oplossing, die 100 mg kleurstof per l bevatte. In de verzadigde oplossing werd daarna het lood- en kleurstofgehalte bepaald, en een wol-violet-gehalte van 42.6 mg per l gevonden. Nu werd een analoge proef uitgevoerd met slechts 0.1 g loodsulfaat en 250 cm³ eener kleurstofoplossing, die 40 mg wol-violet per l bevatte (evenwichtsconcentratie van de eerste proef). Nu bleek de lood-ionen-concentratie in de oplossing 3.1×10^{-4} n te zijn, terwijl ze bij de proef met 10 g PbSO₄ slechts 2.69×10^{-4} n aan lood was.

Als een gevolg van deze verdringingsadsorptie vinden we dus, dat de verzadigde oplossing van de moeilijk oplosbare stof in de elektrolyt-oplossing niet meer aequivalente hoeveelheden rooster-kation en anion bevat, ofschoon het product der activiteiten van beide constant is. *Wanneer het vreemde kation van het elektrolyt sterk verdringend werkt, zal de verzadigde oplossing een overmaat rooster-kationen (t/o. van rooster-ionen) bevatten, terwijl het omgekeerde geval optreedt; wanneer het vreemde anion sterk wordt geadsorbeerd. Het verschil tusschen de concentratie van rooster-kation en -anion in de oplossing zal met toenemend oppervlak, dus met toenemende hoeveelheid en fijnheidstoestand van het neerslag, toenemen.*

De juistheid dezer conclusie bleek ook nog op overtuigende manier bij adsorptie-proeven, welke met E. B. Sandell⁵⁾ aan calciumoxalaat-monohydraat werden uitgevoerd.

In plaats van met kleurstoffen werkten we hier met eenvoudige anorganische kationen en anionen. Het bleek, dat jodaat-, sulfaat- en hydroxyl-ionen een uitwisselingsadsorptie met oxalaat-ionen aan het oppervlak geven, terwijl barium- en mangaan-ionen de calcium-ionen aan het oppervlak kunnen verdringen. Aan hetzelfde neerslag vinden we dus zowel een anionen- als een kationen-uitwisseling. Deze heeft hier niet meer over het geheele oppervlak plaats, zooals bij loodsulfaat en wol-violet of ponceau, doch alleen op actieve plaatsen aan het oppervlak. We vinden hier dus de volgende soort reacties:



Schudden we b.v. calciumoxalaat met ammonium-

jodaat, dan werd alleen jodaat geadsorbeerd, terwijl al het ammonium in de oplossing achterbleef. Herhaalden we de proef met barium-jodide, dan werd alleen een barium-adsorptie gevonden.

In al deze gevallen bleef de pH der oplossing praktisch onveranderd.

Het gevolg van deze oppervlaktereacties zal dus weer zijn, dat de verzadigde oplossing een overmaat oxalaat-ionen (t/o. van Ca⁺⁺) zal bevatten, wanneer er oxalaat-ionen aan het oppervlak worden verdrongen, en een overmaat calcium-ionen, wanneer de laatsten worden verdrongen. K. en S. zuiverden de suspensie van het calciumoxalaat, dat uit azijnzuur milieu was geprecipiteerd om een occlusie van hydroxyl-ionen te voorkomen, door een langdurig waschproces. Ze bepaalden nu volgens daardoor uitgewerkte micro-methoden de hoeveelheden calcium en oxalaat in de verzadigde oplossingen in water, natriumchloride, magnesiumchloride en enkele andere elektrolyt-oplossingen, waarbij als vaste phase een zeer geringe en een groote hoeveelheid calcium-oxalaat werd genomen.

In het eerste geval kon de uitwisselings-adsorptie verwaarloosd worden, terwijl deze met de groote hoeveelheid „Bodenkörper” juist haar effect uitoefent. Bij de bepaling der oplosbaarheid in water, 0.01 n natrium- en 0.01 n magnesiumchloride vonden we steeds dezelfde concentratie aan calcium en oxalaat in de oplossing, onverschillig of veel of weinig vaste stof aanwezig was. Hieruit blijkt, dat het gebruikte calciumoxalaat zuiver was, en dat, zooals ook bij directe adsorptieproeven was aangetoond, noch Na⁺, noch Mg⁺⁺ noch Cl⁻ (of Br⁻ en J⁻) een uitwisselings-adsorptie geven met calcium- resp. oxalaat-ionen aan het oppervlak van calciumoxalaat. Met alkalijodaat, -sulfaat en -hydroxyde werd met een groote hoeveelheid calciumoxalaat een overmaat oxalaat-ionen, met barium- en mangaanchloride een overmaat calcium-ionen in de oplossing gevonden. Enkele resultaten zijn in Tabel 4 vermeld.

Tabel 4. [Ca⁺⁺] en [Ox=] in verzadigde oplossing van calciumoxalaat-monohydraat bij 25° als functie van de grootte van het oppervlak bij de uitwisselingsadsorptie

Elektrolyt	Concentratie m	Normale oplos- baarheid in millimolen per l		Oplosbaarheid met 12 tot 15 g CaOx 1 H ₂ O per 250 cm ³ suspensie	
		Ox=	Ca ⁺⁺	Ox=	Ca ⁺⁺
—	—	0.067	0.067	0.067	0.067
Water	—	0.067	0.067	0.067	0.067
NH ₄ JO ₃	0.01	(0.090)	0.090	(0.13)	0.058
(NH ₄) ₂ SO ₄	0.01	0.112	0.115	0.31	0.05
NaOH	0.01	0.126	(0.126)	0.30	(0.052)
BaCl ₂	0.001	0.078	(0.078)	0.03	(0.21)

Bij proeven, welke nu met bariumsulfaat als adsorbens worden genomen (G. Noponen) blijkt, dat de uitwisselingsadsorptie zeer algemeen optreedt.

We hebben gezien, dat de uitwisselingsadsorptie aan het geheele oppervlak (loodsulfaat met wol-violet en ponceau) kan plaats hebben, of alleen aan actieve plaatsen van het oppervlak optreedt (calciumoxalaat, resp. bariumsulfaat, resp. zilverhalogeniden met anorganische ionen). In sommige gevallen schijnt het nu ook nog mogelijk te zijn, dat bij kleine concentraties van het verdringende ion een uitwisseling met rooster-ionen aan actieve plaatsen alleen plaats heeft, terwijl boven een bepaalde concentratie deze adsorptie aan het geheele oppervlak optreedt. Bij proe-

⁵⁾ I. M. Kolthoff en E. B. Sandell, voorloopige mededeeling in J. Am. Chem. Soc. 55, 2170 (1933).

ven, welke Dr. Ch. Rosenblum in mijn laboratorium uitvoert, werd gevonden, dat iets dergelijks het geval is bij de adsorptie van het jodide-ion aan loodsulfaat. Werkende met natriumjodide, bleek, dat alleen jodide-ionen door loodsulfaat uit de oplossing worden verwijderd, terwijl de oplossing dan een overmaat sulfaat-ionen ten opzichte van lood bevat. Bij kleine jodide-concentraties (0.001 n) in de oplossing is die verdringing gering (slechts 1.5 % van het totale oppervlak is met jodide-ionen bedekt). Bij een bepaalde jodide-concentratie in de oplossing treedt er plotseling een groote sprong op in de adsorptie-concentratie-curve, zoodat het oppervlak geheel door jood-ionen is bezet, terwijl met zekerheid kon worden uitgemaakt, dat er niet een vorming eener chemische verbinding plaats heeft. Daar deze onderzoeken nog niet geheel afgesloten zijn, willen we de vermelding van bijzonderheden tot later uitstellen.

Aan de hierboven beschreven feiten willen we de volgende beschouwingen vastknopen:

1°. Vreemde ionen kunnen onafhankelijk van hun grootte en valentie rooster-ionen aan het oppervlak van een zuiver ionogeen neerslag verdringen; zoo verdringen groote kleurstof-ionen sulfaat-ionen aan het oppervlak van loodsulfaat of bariumsulfaat, terwijl b.v. 2 jodaat- of hydroxyl-ionen één oxalaat-ion aan het oppervlak van calciumoxalaat kunnen verdringen. Het is nu wel eigenaardig, dat deze vreemde ionen de plaats van het rooster-ion aan het oppervlak kunnen innemen; in het bijzonder is moeilijk te begrijpen, dat in de plaats van 1 oxalaat-ion 2 jodaationen kunnen komen. In verband met de beschreven verschijnselen en de kinetiek der adsorptie (zie het volgende hoofdstuk) stellen we ons nu voor, dat de adsorptie (= verdringing) niet in het oppervlak zelf plaats heeft, maar in de grenslaag. De ionen in het oppervlak van een ionogeen neerslag oefenen een elektrostatische werking uit op de bestanddeelen der oplossing. Bestaat de laatste uit zuiver water, dan heeft er een richting (adsorptie) van de dipolen van het oplosmiddel plaats, en de binding tusschen de laag oppervlakte-ionen en de rest van het rooster wordt minder stevig. Beschouwen we een ionogeen neerslag in evenwicht met zijn verzadigde oplossing, dan kunnen we verwachten, dat de rooster-ionen sterk door het oppervlak worden aangetrokken, zonder dat het tot een dehydratatie en inlijving in het rooster komt. We stellen ons dus voor, dat in het grensvlak tusschen oppervlak en oplossing een laag gehydrateerde rooster-ionen aanwezig is, en dat de uitwisselings-adsorptie in deze gehydrateerde laag optreedt. Past het geadsorbeerde (= verdringende) ion in het rooster, (b.v. ThB^{++} en loodsulfaat of bariumsulfaat) dan kan het van de gehydrateerde laag uit een kinetische uitwisseling geven met gelijksoortige ionen in het oppervlak, wat tot ware mengkristalvorming leidt. Zooals we in het volgende hoofdstuk over de kinetiek der adsorptie zullen zien, verloopt de adsorptie van dergelijke ionen, die in het rooster passen, minstens in twee fasen; adsorptie (uitwisseling) in de grenslaag van gehydrateerde rooster-ionen (snel), daarna adsorptie (uitwisseling) in het oppervlak van het neerslag (langzaam). Of de gehydrateerde ionenlaag steeds dezelfde hoeveelheid rooster-ionen bevat als het oppervlak, kunnen we nog niet beantwoorden. Voor het geval loodsulfaat in evenwicht met de verzadigde oplossing in water

hebben we aanwijzingen, dat dit inderdaad het geval is. Daar wordt immers gevonden, (zie het volgende hoofdstuk), dat in de gehydrateerde laag (eerste phase der adsorptie) evenveel lood-ionen aanwezig zijn als in het oppervlak (tweede phase der adsorptie). Verdere experimentele onderzoeken zullen moeten uitmaken, of de hier ontworpen voorstelling juist is.

2°. Wanneer zoowel het vreemde anion als het vreemde kation van een zout sterk adsorbeerbaar is, kan een verdringing van roosterkation en roosteranion optreden. De oplossing zal dan tengevolge van deze verdringing oververzadigd worden ten opzichte van het adsorbens, en er zal een geringe precipitatie van het laatste plaats hebben, tot het oplosbaarheidsproduct is bereikt. In dit geval zou men uit het experiment kunnen concluderen, dat er een ware *zout-adsorptie* plaats heeft, omdat zoowel vreemde kationen als vreemde anionen „geadsorbeerd” worden. Deze conclusie is, zooals we hebben gezien, niet juist.

3°. In verband met een geheel ander probleem, n.l. dat der katalyse, is het van belang, om een adsorptie (verdringing) aan actieve plaatsen en die over het geheele oppervlak te onderscheiden. Uit onderzoeken van G. F. Hüttig en W. Neuschul⁶⁾ kan men afleiden, dat de kleurstoffen congorood, bordeaux-R en eosine over het geheele oppervlak van zinkoxyde worden geadsorbeerd (of hier zuurstof-, resp. hydroxyl-ionen verdringen); de adsorbeerbaarheid is hier dus een maatstaf van de totale uitwendige oppervlakte-ontwikkeling.

Aan den anderen kant blijkt het katalytisch vermogen van zinkoxyde bij de ontleding van methanol een functie te zijn van het aantal actieve plaatsen van het oppervlak, en *niet* van de totale grootte van het laatste. In dergelijke gevallen zou het dus van belang zijn om adsorbentia te vinden, die slechts aan actieve plaatsen worden geadsorbeerd (of hier verdringende werken). Er zou dan een direct verband gevonden worden tusschen de adsorptie dezer ionen en het katalytisch vermogen van het adsorbens.

4°. Zoowel de verdringende werking van vreemde ionen als hun adsorbeerbaarheid in het algemeen wordt globaal bepaald door de adsorptie-regels⁷⁾ volgens Paneth-Fajans-Otto Hahn. Volgens deze neemt de adsorbeerbaarheid toe met afnemende oplosbaarheid van de verbinding tusschen geadsorbeerde ionen en rooster-ionen van tegengestelde lading. Maar naast de oplosbaarheid, die van primaire betekenis is, zijn ook de volgende factoren van belang:

De grootte van het ion: K. Fajans en T. Erdy Gruz⁸⁾ wijzen er op, dat de adsorbeerbaarheid van een ion niet alleen wordt bepaald door de aantrekking, uitgeoefend door het tegengesteld geladen rooster-ion, daar het roosterion van hetzelfde ladingsteeken als het geadsorbeerde ion immers een afstootende werking uitoefent. In Fig. 2a is de adsorptie van het roosterion A_1 aan het rooster van KA_1 voorgesteld; hier is de

⁶⁾ Zie Chem. Weekblad 29, 332.

⁷⁾ G. F. Hüttig en W. Neuschul, Z. anorg. allgem. Chem. 198, 219 (1931); zie ook Hüttig en A. Steiner, ibd. 199, 149 (1931).

⁸⁾ K. Fajans en T. Erdy Gruz, Z. physik. Chem. A 158, 97 (1931).

afstootende werking van de andere A_1 ionen vergelijkbaar met die bij de vorming van het rooster KA_1 . In Fig. 2b daarentegen is de adsorptie van het ion A_1 aan het vreemde rooster KA_2 voorgesteld. De aantrekkingskracht tusschen A_1 en K is in beide gevallen dezelfde, daarentegen is de afstand A_1A_1 (a) groter dan tusschen A_1A_2 (b), de afstootende werking in het laatste geval dus groter.

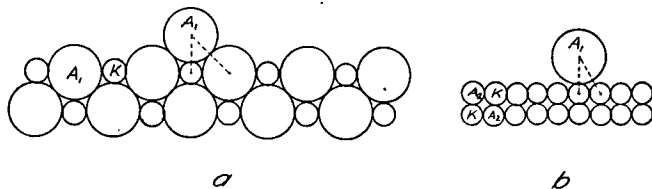


Fig. 2.

Hieruit blijkt dus, dat de adsorptie van groote ionen bemoeilijkt wordt, ook al is de „adsorptie-verbinding” weinig oplosbaar.

Deformatie der ionen: De deformatie van een geadsorbeerd ion aan het oppervlak is anders dan die van dezelfde ionen in het inwendige van het rooster der „adsorptieverbinding”. In het inwendige is een ion immers min of meer symmetrisch door de tegengesteld geladen roosterionen omringd, zoodat een deformatie in verschillende richtingen plaats heeft. De ionen in het oppervlak missen in de ééne richting ionen van tegengestelde lading en worden daarom aan de tegenovergestelde zijde sterker gedeformeerd, waardoor de binding steviger zal worden. Beschouwen we nu weer Fig. 2a en b. Wanneer de deformatie-energie bij de binding der ionen K en A_2 een veel grotere rol speelt dan bij de binding tusschen K en A_1 , dan wordt de adsorbeerbaarheid van A_2 ten opzichte van A_1 begunstigd. Daardoor kan het voorkomen, dat een betrekkelijk groot, doch gemakkelijk deformeelbaar ion ondanks zijn grootte sterk wordt geadsorbeerd, omdat het ten gevolge van de deformatie door het rooster van tegengestelde lading een extra aantrekking ondervindt. Speciaal zal dit voorkomen, wanneer het deformeelbare ion niet bolvormig symmetrisch is, maar de lading aan één bepaalde zijde gelocaliseerd heeft, zooals dit b.v. bij de kleurstofionen van de fluoresceïne-reeks het geval is, waar de carboxylgroep de lading draagt. De deformatie wordt nog begunstigd, wanneer het ion op plaatsen, welke niet te dicht bij de localisatie der lading gelegen zijn, polariseerbare groepen (b.v. halogeen in de gesubstitueerde fluoresceïnen) bevat, waarop de roosterionen van het zelfde ladingsteekten nog een extra deformeerende werking uitoefenen.

Deformeerd effect van geadsorbeerd kation en deformeelbaarheid van roosteranion. Fajans en Gruz⁸⁾ beschouwen alleen de deformatie van het geadsorbeerde ion. Het spreekt van zelf, dat de deformeerende werking van geadsorbeerde ionen ook een factor van belang is, en wel zal de adsorbeerbaarheid van een kation met toenemend deformeerende werking en toenemende deformeelbaarheid van het roosteranion toenemen. Bevat het rooster sterk deformeerende kationen, dan zijn de roosteranionen reeds sterk gedeformeerd, waardoor de adsorbeerbaarheid der vreemde kationen benadeeld zal worden.

Lading van het geadsorbeerde ion: De adsorbeerbaarheid neemt toe met stijgende lading van het te

adsorbeeren ion. Dit komt speciaal tot uiting bij de uitvloeking van kolloïde deeltjes, waar de valentie der in de „buitenlaag” geadsorbeerde ionen (tegenionen) een overwegenden invloed op de dikte van de dubbel-laag, dus op de stabiliteit van het kolloïde deeltje heeft.

Dissocieerbaarheid van de „adsorptieverbinding”. Wanneer het geadsorbeerde ion met het tegengesteld geladen roosterion een weinig gedissocieerde verbinding vormt, wordt de adsorptie begunstigd. Bekend is b.v., dat zwavelwaterstof sterk door sulfiden wordt geadsorbeerd. Nog sterker komt dit effect tot uiting bij de adsorptie van waterstof- resp. hydroxylionen door oxydhydraten. De geadsorbeerde waterstofionen reageeren met hydroxylionen aan het oppervlak onder vorming van water. Geadsorbeerd water aan het oppervlak van een oxydhydraat is sterker gedeformeerd dan in de vloeibare phase, en splitst daarom gemakkelijker protonen af. Hydroxylionen bevorderen deze dissociatie van het water, omdat ze de protonen opnemen. De adsorbeerbaarheid van hydroxylionen door oxydhydraten wordt dus ook weer door de vorming van water verklaard.

De invloed van het verschil in de diëlectriciteitsconstante tusschen de beide media wordt in een discussie van de Paneth-Fajans adsorptieregel in het algemeen verwaarloosd. Toch is dit ook een factor van betekenis.

Samenvattend blijkt dus, dat de adsorbeerbaarheid van een ion wel in hoofdzaak door de oplosbaarheid en de deformatie (of deformeerende werking) wordt bepaald, maar dat ook verschillende andere factoren een rol spelen, zoodat het in het algemeen niet zoo gemakkelijk zal zijn, iets met zekerheid te voorspellen. Van quantitatief standpunt bekeken zijn de adsorptie-regels volgens Paneth-Fajans-O. Hahn daarom van weinig betekenis. Waarschijnlijk wordt de adsorbeerbaarheid in eerste instantie bepaald door de oploswarmte van de „adsorptieverbinding.”

B. Adsorptie van een zout, dat een ion met het rooster gemeen heeft (z.n. equivalente adsorptie van roosterion en vreemd ion).

In verband met het voorafgaande kunnen we hier direct twee gevallen onderscheiden:

1. Het roosterion wordt primair aan het oppervlak geadsorbeerd en trekt hierbij het vreemde ion mee naar het grensvlak. De adsorptie wordt hier min of meer door de adsorptieregels volgens Paneth-Fajans-Otto Hahn bepaald, met deze toevoeging, dat de adsorbeerbaarheid met stijgende lading van het vreemde ion toeneemt.⁹⁾ Waarschijnlijk heeft deze (ware) adsorptie slechts aan actieve plaatsen aan het oppervlak plaats. Deze adsorptie van potentiaal-bepalende en van vreemde ionen bepaalt de stabiliteit en peptisatie van kolloïde deeltjes.

Een „ware” adsorptie over het geheele oppervlak van het adsorbens kan niet voorkomen, omdat het laatste reeds, zooals we hebben gezien, een laag gehydrateerde roosterionen bevat. Uit de onderzoekingen over de adsorptie van bariumzouten aan bariumsulfaat¹⁰⁾ en zilverzouten aan zilverjodide¹¹⁾ kon men

⁹⁾ Zie Chem. Weekblad l.c. 336.

¹⁰⁾ Sven Oden, Arkiv Kemi Mineral. Geol. 7, No. 26 (1930).

¹¹⁾ J. S. Beekley en H. S. Taylor, J. Phys. Chem. 29, 942 (1925).

reeds vermoeden, dat deze slechts aan actieve plaatsen en niet aan het geheele oppervlak voorkomt. Uit onze eigen proeven met grove kristallen van loodsulfaat van bekend specifiek oppervlak¹²⁾ blijkt, dat er noch een meetbare adsorptie van loodnitraat, noch van natriumsulfaat, plaats heeft. Waarschijnlijk was er hier een adsorptie der beide zouten op de actieve plaatsen van het oppervlak; doch het aantal „Aktivstellen” was zoo gering, dat de adsorptie op die plaatsen analytisch niet meer vast te stellen was. Bij latere proeven bleek, dat loodjodide wel over het geheele oppervlak kan worden geadsorbeerd; hier hebben we echter niet meer met een „ware” doch met een verdringende adsorptie te maken, zooals hieronder nog nader zal worden toegelicht.

Uit de fraaie onderzoeken van E. J. W. Verwey en H. R. Kruyt¹³⁾ blijkt ook duidelijk, dat jodide-ionen, welke zilverjodide peptiseeren en de stabiliteit van het sol bepalen, slechts aan actieve plaatsen van het oppervlak zijn geadsorbeerd. Aan den anderen kant vonden de genoemde auteurs, dat hydroxylionen sterker dan joodionen door zilverjodide worden geadsorbeerd, ofschoon geabsorbeerde hydroxylionen zonder invloed op de stabiliteit van het sol waren. Waarschijnlijk hebben we in het laatste geval weer met een verdringende adsorptie te maken, welke over het geheele oppervlak kan optreden.

In verband met de stabiliteit van kolloïden blijkt het dus van groot belang te zijn, een onderscheid tusschen de verschillende soorten van adsorptie te maken. Slechts de ionen, welke in het rooster passen (dus roosterionen, of ionen, welke mengkristallen kunnen vormen¹⁴⁾) schijnen peptiseerend te werken en de thermodynamische potentiaal van het deeltje te bepalen.

Zijn er sterk adsorbeerbare ionen in de oplossing, welke niet in het rooster passen, dan kunnen deze toch met de gelijkgeladen roosterionen in de gehydrateerde laag een uitwisselingsadsorptie geven, zonder dat er hierbij een dubbellaag wordt gevormd. Speciaal zal dit kunnen voorkomen, als de vreemde ionen een zelfde ladingsteeken hebben als de peptiseerende ionen.

Hebben ze een tegengesteld ladingsteeken, dan worden ze dus ook sterk door de peptiseerende ionen aangetrokken, zoodat ze in eerste instantie het sol uitvlokken en daarna een verdringingsadsorptie over de rest van het oppervlak veroorzaken.

2) Het vreemde ion is zoo sterk adsorbeerbaar, dat het een roosterion aan het oppervlak kan verdringen. In dit geval is de „verdringingsadsorptie” primair, het resultaat is echter, dat er een aequivalente hoeveelheid van roosterionen en vreemde ionen uit de oplossing verdwijnen. Beschouwen we b.v. de adsorptie van het loodzout van wol-violet door loodsulfaat. We hebben reeds gezien, dat de wol-violet-ionen in staat zijn, practisch alle in de gehydrateerde laag geadsorbeerde sulfaat-ionen te verdringen. Hierbij wordt dus een met de hoeveelheid geadsorbeerde wol-violet-ionen aequivalent bedrag aan sulfaat-ionen in de oplossing gezonden; welke met de lood-

ionen onder vorming van loodsulfaat reageeren. Hierbij wordt dus een hoeveelheid lood uit de oplossing *geprecipiteerd*, welke aequivalent is met de hoeveelheid *geadsorbeerde* kleurstof-ionen. Inderdaad zagen we in de vorige paragraaf, sub A), dat het mechanisme der adsorptie van wol-violet hetzelfde is, onverschillig of we met het natriumzout in water werken, of dat er een overmaat lood- of een overmaat sulfaat-ionen aanwezig is. Voegen we een overmaat lood in den vorm van het nitraat bij de oplossing, dan neemt de concentratie der sulfaat-ionen volgens het oplosbaarheidsproduct af. Bij de concurrentie tusschen de wol-violet- en de sulfaat-ionen, om aan het oppervlak geadsorbeerd te worden, wordt het voor de kleurstof-ionen dus gemakkelijker gemaakt, om de verdringing uit te oefenen, en de verzadigingstoestand van het oppervlak wordt hier bereikt bij een concentratie aan wol-violet, die kleiner is dan wanneer met het natriumzout alleen wordt gewerkt. Voegen we aan den anderen kant een overmaat sulfaat-ionen bij de oplossing, dan wordt het den wol-violet-ionen moeilijker gemaakt, om de sulfaat-ionen aan het oppervlak te verdringen en de verzadigingstoestand wordt nu bij een grootere kleurstofconcentratie bereikt. (Verg. Fig. 1). In alle gevallen bestaat dezelfde eindtoestand aan het oppervlak, wanneer dit laatste verzadigd is.

De adsorptie van loodjodide is eenigszins analoog aan die van het loodzout van wol-violet. Schudden we loodsulfaat met natriumjodide, dan worden sulfaat-ionen door jodide-ionen aan het oppervlak verdrongen en er precipiteert een geringe hoeveelheid loodsulfaat uit de oplossing. Iets analoogs geschiedt nu, wanneer we loodjodide met hetzelfde adsorbens schudden. We werkten met een praeparaat loodsulfaat, waarvan het aantal actieve plaatsen aan het oppervlak verwaarloosbaar klein was, (zie hieronder), en waaraan een adsorptie van loodnitraat niet aan te toonen was. Loodjodide in niet te kleine concentraties werd echter aan het geheele oppervlak geadsorbeerd, d.w.z. jodide-ionen verdringen de sulfaat-ionen, terwijl een aequivalente hoeveelheid loodsulfaat precipiteert.

Bij proeven over het adsorbeerend vermogen van calciumoxalaat vonden we, (Kolthoff en Sandell⁵⁾ l.c. 1933) dat jodide-ionen de oxalaat-ionen niet, de jodaat-ionen de rooster-ionen wel kunnen verdringen. In overeenstemming met de verwachting werd dan ook weer gevonden, dat calciumjodaat wel geadsorbeerd wordt (verdringing), het calciumjodide daarentegen niet. Misschien is er in het laatste geval wel een geringe adsorptie aan actieve plaatsen, doch deze is zoo gering, dat we haar experimenteel niet met zekerheid konden aantonen.

Dat er bij deze verdringings-adsorpties inderdaad een precipitatie van het adsorbens uit de oplossing plaats heeft, konden we met behulp van radioactieve indicatoren bevestigen¹⁵⁾. We willen de resultaten dezer onderzoeken hier nader behandelen. In de vroegere studiën¹⁶⁾ werd de methode van F. Paneth¹⁷⁾ ter bepaling van het specifiek oppervlak van een ionogeen neerslag met een radioactief

¹²⁾ I. M. Kolthoff en Ch. Rosenblum, J. Am. Chem. Soc. 55, 2656 (1933).

¹³⁾ E. J. W. Verwey en H. R. Kruyt, Z. physik. Chem. A 167, 149 (1933).

¹⁴⁾ H. R. Kruyt en P. C. van der Willigen, Z. physik. Chem. A 139, 53 (1928).

¹⁵⁾ J. M. Kolthoff en Ch. Rosenblum, J. Am. Chem. Soc. 55, 2656 (1933); von Fischer, Master's Thesis Minnesota 1933.

¹⁶⁾ Chem. Weekblad l.c. 334.

¹⁷⁾ F. Paneth, Z. Elektrochem. 28, 113 (1922); Paneth en W. Vorwerk, Z. physik. Chem. 101, 445 (1922).

isotoop besproken. Bij de bepaling van het specifiek oppervlak van loodsulfaat met het met lood isotoop thorium B geldt, wanneer er kinetisch evenwicht is:

$$\frac{[\text{ThB}^{++}]_{\text{oppervlak}}}{[\text{ThB}^{++}]_{\text{oplossing}}} = \frac{[\text{Pb}^{++}]_{\text{oppervlak}}}{[\text{Pb}^{++}]_{\text{oplossing}}}$$

Uit de verdeling van het ThB tusschen oppervlak en oplossing en de analytisch bepaalde $[\text{Pb}^{++}]$ oplossing wordt de hoeveelheid lood in het oppervlak berekend. P. en V. vonden nu, dat het specifiek oppervlak van loodsulfaat in evenwicht met een verzadigde oplossing in water en in verdund loodnitraat hetzelfde was.

Dit konden wij bevestigen, maar bovendien vonden we, dat ook bij aanwezigheid van een overmaat sulfaat het specifiek oppervlak onveranderd bleef. Dit beteekent dus, dat in al deze gevallen de hoeveelheid lood aan het oppervlak, welke aan de kinetische uitwisseling deelneemt, constant is. Hieruit zouden we concludeeren, dat er noch een adsorptie van loodnitraat, noch van natriumsulfaat plaats vindt. P. en V. leidden echter een vergelijking af, met behulp waarvan ze de hoeveelheid lood-ionen, welke onder verschillende omstandigheden is geadsorbeerd, berekenden. Zoo vonden ze b.v., dat 1 g van een zeker preparaat loodsulfaat, hetwelk een specifiek oppervlak van 1.29 mg lood bezat, uit een waterige suspensie 0.5 mg lood adsorbeerde. Deze hoeveelheid vermeerderde tot 1.2 mg in een oplossing, welke 5×10^{-3} molair lood als nitraat bevatte. Hieruit zou men dus afleiden, dat het oppervlak van loodsulfaat, in evenwicht met de verzadigde oplossing in water, reeds voor 40 % met geadsorbeerde lood-ionen zou zijn bedekt, terwijl in 0.01 n loodnitraat een monatomaire laag van lood-ionen aan het oppervlak geadsorbeerd zou zijn. Bij kritisch onderzoek blijkt echter, dat de door P. en V. afgeleide vergelijking onjuist is en dus ook hun gevolgtrekkingen.

Fundamenteel is de volgende betrekking juist ¹⁸⁾:

$$\frac{\text{ThB}_{\text{opp.}}}{\text{ThB}_{\text{opl.}}} = \frac{\text{Pb}_{\text{opp.}}}{\text{Pb}_{\text{opl.}}} = \frac{\text{Totaal Pb}_{\text{opp.}}}{\text{Totaal Pb}_{\text{opl.}}} = \frac{\text{Pb}_{\text{opp.}} + \text{ThB}_{\text{opp.}}}{\text{Pb}_{\text{opl.}} + \text{ThB}_{\text{opl.}} + \text{ThB}_{\text{opp.}}}$$

ThB opp. is de concentratie van het radioactieve lood, Pb opp. die van het inactieve lood in het opp. Daar in alle gevallen ThB opp. en ThB opl. zeker 10^7 maal kleiner waren dan de corresponderende concentraties aan inactief lood, kunnen we in de uitdrukking:

$$\frac{\text{ThB}_{\text{opp.}}}{\text{ThB}_{\text{opl.}}} = \frac{\text{Totaal Pb}_{\text{opp.}}}{\text{Totaal Pb}_{\text{opl.}}}$$

voor totaal Pb opp. en totaal Pb opl. gerust de concentraties aan inactief lood in rekening brengen. Wanneer er nu een adsorptie van loodnitraat aan loodsulfaat plaats vond, zou men verwachten, dat Pb opp. zou toenemen, en omgekeerd, dat het zou afnemen als er adsorptie van natriumsulfaat optrad. Uit het feit, dat het specifiek oppervlak onder alle omstandigheden constant werd gevonden, zou men dus concludeeren, dat er noch een adsorptie van loodnitraat noch van natriumsulfaat plaats heeft. In verband met de nauwkeurigheid der radioactieve

methode is het veiliger om te zeggen, dat de adsorptie van lood als nitraat en van sulfaat als natriumzout minder dan 4 tot 5 % van het specifiek oppervlak bedraagt. Langs zuiver chemischen weg konden we dit resultaat volkomen bevestigen. Bij de bepaling der loodionen-concentratie in een verzadigde oplossing van loodsulfaat in oplossingen van loodnitraat van wisselende concentratie, vonden we dezelfde waarden bij aanwezigheid van geringe en groote hoeveelheden vaste stof op den bodem. Bij proeven over de adsorptie van natriumsulfaat werd het natrium volgens een voor dit doel uitgewerkte semi-micro-methode ¹⁹⁾ bepaald; het bleek, dat al het natrium in de oplossing bleef. Het is mogelijk, dat een adsorptie van beide zouten aan de actieve plaatsen van het oppervlak optrad; experimenteel was deze echter niet aan te toonen, omdat de som van het oppervlak van hoeken en ribben in vergelijking met het totale oppervlak verwaarloosbaar klein was. Bij onze proeven gebruikten we preparaten loodsulfaat, waarvan het specifiek oppervlak van ongeveer dezelfde grootte was als van die, welke door Paneth en Vorwerk waren gebruikt. Na 1 uur schudden van een bepaald preparaat met ThB vonden we een specifiek oppervlak van 8.37×10^{-4} g lood per 1 g loodsulfaat. Dit beteekent dus, dat het oppervlak van 1 g

$$\frac{8.37 \times 10^{-4}}{207} \times 6.06 \times 10^{23} = 24.5 \times 10^{17}$$

lood-ionen bevat. Wanneer we aannemen, dat de deeltjes kubisch zijn, en een dichtheid van 6.23 hebben, berekenen we, dat er

$$\sqrt[3]{\frac{6.23}{303.3}} \cdot 6.06 \times 10^{23} = 2.32 \times 10^7$$

moleculen loodsulfaat per 1 cm² oppervlak zijn, en dat 1 molecuul loodsulfaat een doorsnede van 4.31×10^{-8} cm heeft.

Hieruit volgt weer, dat het oppervlak van 1 molecuul gelijk is aan $(4.31 \times 10^{-8})^2 = 18.55 \times 10^{-16}$ cm² en het specifiek oppervlak $18.55 \times 10^{-16} \times 24.5 \times 10^{17} = 45.5$ dm². Volgens microscopische metingen was het oppervlak 33.4 dm². Wanneer we in aanmerking nemen, dat het preparaat heterodispers was, en het volgens de radioactieve methode bepaalde oppervlak waarschijnlijk wat te groot is (zie het volgende hoofdstuk), is de overeenstemming zeer bevredigend te noemen. Het aantal deeltjes n per 1 g loodsulfaat is

$$n = \frac{\text{spec. opp. in cm}^2}{6 x^2} = \frac{4550}{6 x^2},$$

waarin x de afmeting van 1 kubisch gedacht deeltje is. Daar $x^3 n = \frac{1}{6.23}$, vinden we voor $x = 2.12 \times 10^{-4}$

cm en voor $n = 1.69 \times 10^{10}$ deeltjes per gram. Aannemende, dat er aan weerszijden van iedere ribbe een dubbel stel loodsulfaat-moleculen vrij ligt, vinden we, dat het oppervlak door de ribben en hoeken ingenomen, gelijk is aan

$$2 \times 12 \times 2.12 \times 10^{-4} \times 2.32 \times 10^{-7} \times 1.69 \times 10^{10} \times 18.55 \times 10^{-16} = 3.72 \text{ cm}^2$$

per 1 g PbSO₄. Daar een specifiek oppervlak van 4550 cm² was gevonden, volgt hieruit, dat wanneer alle hoeken en ribben volkomen met loodnitraat of

¹⁸⁾ F. Paneth, Physik. Z. 15, 924 (1914).

¹⁹⁾ I. M. Kolthoff en J. J. Lingane, J. Am. Chem. Soc. 55, 1871 (1933).

natriumsulfaat bezet konden worden, de adsorptie minder dan 0.1 % van die over het gehele oppervlak zou zijn, hetwelk experimenteel niet meer aan te toonen is.

Bij een verder onderzoek²⁰⁾ werd de invloed van geadsorbeerd ponceau 4R op de snelheid der kinetische uitwisseling onderzocht. Een loodsulfaat-suspensie werd 1 uur met ThB geschud; daarna werd een afgewogen hoeveelheid kleurstof toegevoegd en opnieuw 1 uur geschud. Het op deze wijze bepaalde specifiek oppervlak bedroeg 0.97 mg Pb per 1 g PbSO₄, terwijl na 2 uur schudden met dezelfde snelheid met ThB alleen een specifiek oppervlak van 0.72 mg Pb werd gevonden. Het lijkt dus, alsof er bij aanwezigheid van de kleurstof een groote hoeveelheid lood aan het oppervlak zit. Deze conclusie is echter niet juist. Wanneer we na 1 uur schudden met ThB het ponceau toevoegen, heeft er een verdringende adsorptie plaats, waarbij sulfaat-ionen in oplossing gaan met gevolg, dat er een geringe hoeveelheid radioactief loodsulfaat precipiteert. Herhaalden we de proef in 0.0005 n, resp. 0.00075 n natriumsulfaat, dan werd na 2 uur schudden een specifiek oppervlak van 0.63 resp. 0.69 gevonden, en zonder kleurstof 0.73 resp. 0.72 mg Pb per 1 g PbSO₄.

In de laatste gevallen is het duidelijk, dat het geadsorbeerde ponceau de kinetische uitwisseling vertraagt. Dit volgt nog duidelijker uit de volgende proeven, waarbij het loodsulfaat eerst een uur met de kleurstof werd geschud en daarna nog een uur na toevoeging van ThB. Bij afwezigheid der kleurstof was het specifiek oppervlak na 1 uur 0.66 mg Pb per gram, met de kleurstof 0.49 mg per g. In 0.0005 n resp. 0.00075 n natriumsulfaat werd zonder kleurstof een waarde van 0.66 resp. 0.60 gevonden, met kleurstof 0.53 resp. 0.53. De geadsorbeerde kleurstof vertraagt dus de kinetische uitwisseling, wat overeenkomt met een verminderde kristallisationsnelheid. We hebben ook proeven genomen met ponceau en ThB bij aanwezigheid van een overmaat loodnitraat; de resultaten wijzen er echter op, dat hier een precipitatie (of een adsorptie) van het loodzout van de kleurstof plaats vindt. Met wol-violet en ThB (met Ch. Rosenblum en Wm. von Fischer, nog niet gepubliceerd) vonden we resultaten, analoog aan die met ponceau. Zoo vonden we bij een bepaald preparaat loodsulfaat een specifiek oppervlak van 1.27 resp. 1.33 mg na 1 resp. 2 uur schudden met ThB. Schudden we loodsulfaat-suspensie eerst een uur met ThB, en daarna 1 uur met wol-violet (0.25 g p. l), dan werd een specifiek oppervlak van 1.68 gevonden (zonder kleurstof 1.33). De grootere waarde moet ook hier weer aan een precipitatie van radioactief loodsulfaat worden toegeschreven.

Wanneer we echter eerst met kleurstof en daarna nog een uur met ThB schudden, dan bedroeg het specifiek oppervlak slechts 0.90 (zonder kleurstof 1.27). Dat het geadsorbeerde wol-violet de kinetische uitwisseling en dus ook de kristallisationsnelheid vertraagt, volgt ook op overtuigende wijze uit de volgende proeven. Het spec. oppervlak werd na 1 resp. 2 uur schudden in 0.012 n salpeterzuur bepaald, er werden waarden van 4.49 resp. 6.98 mg Pb per 1 g

PbSO₄ gevonden. Het is duidelijk, dat het loodsulfaat in het zure milieu een omkristallisatie ondergaat, lood- en sulfaat-ionen zetten zich op actieve plaatsen op het oppervlak af en gaan op andere plaatsen weer in oplossing. Bij dit rekrystallisatieproces wordt het ThB dus in het rooster van het loodsulfaat ingelijfd en de gevonden waarden zijn niet langer identiek met die van het specifiek oppervlak. Schudden we nu de loodsulfaat-suspensie in 0.012 n salpeterzuur eerst met de 0.25 %-ige wol-violet-oplossing en daarna nog 1 uur met ThB, dan werd een specifiek oppervlak van slechts 1.12 gevonden; bij de omgekeerde werkwijze (1 uur met ThB, dan nog een uur met kleurstof 3 van 5.6. In het laatste geval had het loodsulfaat gedurende het eerste uur gelegenheid om te rekrystalliseeren, terwijl dit proces bij aanwezigheid der kleurstof sterk wordt vertraagd. Voor verdere bijzonderheden, mede in verband met de kinetiek der adsorptie, zij naar het volgende hoofdstuk en publicaties, welke spoedig in het J. Am. Chem. Soc. zullen verschijnen, verwezen.

Minneapolis, School of Chemistry, University of Minnesota.

BOEKAANKONDIGINGEN.

530.1

K. K. Darrow, Einführung in die Quantenmechanik. Leipzig, S. Hirzel, 1933, 123 pp., 15 × 22 cm, kart. RM. 6.—.

Het boekje is het laatste deel van een serie, bestaande uit drie deeltjes. De eerste zeventig blz. geven ons een inleiding in de golfmechanica. Dit is niet een korte inhoud van Band 2 „Einführung in die Wellenmechanik“, maar is te beschouwen als een uitbreiding hiervan. Aangetoond wordt, dat de golftheorie van het licht niet ver afstaat van de „korpuskular“-theorie der materiestralen. Zij bezitten zeer veel overeenkomst, zoodat voor electronenstralen, naast de wetten van de voortbeweging der deeltjes, de golftheorie aangenomen moet worden.

Eerst wordt de ontwikkeling van de quantenmechanica en daarna de afleiding der formules behandeld. Tenslotte worden lijnspectra van atomen met behulp van de quantenmechanica aangegeven en berekend.

De keuze der symbolen geven weleens aanleiding tot verwarring en hebben in vergelijkingen enkele drukfouten ten gevolge. De inhoud is vlot geschreven zoodat het boekje zich zeer aangenaam laat lezen.

F. H. Denekamp.

* * *

661.714.2(022)

Dr. Ing. D. Krüger, Zelluloseazetate und die anderen organischen Ester der Zellulose. Dresden und Leipzig, Theodor Steinkopff, 1933, 391 pp., 16 × 23 cm, RM. 20.—, geb. RM. 21.50.

Het boek begint met een zuiver wetenschappelijk gedeelte. Dit geeft een goed overzicht van wat er, vooral in de laatste jaren, op dit gebied is gedaan. Prettig is de zeer uitgebreide aanhaling van de oorspronkelijke literatuur. Naast de fysisch-chemische verschijnselen is veel aandacht geschonken aan de kolloïd-chemische en Röntgenographische problemen der cellulose en afgeleide derivaten.

Hierna volgt het meer technische gedeelte. Uit de vele octrooien op dit gebied, die alle behandeld, of tenminste kort aangeduid worden, weet de schrijver het essentieele goed naar voren te brengen. Men krijgt hierbij ook een inzicht in de vaak tegenstrijdige moeilijkheden, die zich in de practijk voordoen.

²⁰⁾ I. M. Kolthoff en Ch. Rosenblum, J. Am. Chem. Soc. 55, 2656 (1933).

Na nog een behandeling van de voornaamste toepassingen van acetylcellulose, volgt tenslotte een vrij uitgebreid overzicht van de andere cellulose-esters, waarvan de meeste tegenwoordig nog slechts een theoretisch belang hebben.

Voor degenen, die zich op de hoogte willen stellen van het interessante en nog veel mogelijkheden biedende terrein der cellulose-esters, kan dit boek zeker aanbevolen worden.

De literatuur is tot halfweg 1932 bij.

A. G. Lutgerhorst.

* * *

663.3 + 668.5(022)

Alfred Wagner, Aromastoffe. Kurzes Handbuch für die Aroma-, Alkoholfreie Getränke-, Riechstoff- und Spirituosen-Industrie. Dresden und Leipzig, Theodor Steinkopff, 1933, 322 pp., 15 × 22 cm, RM. 20.—, geb. RM. 21.50.

Naast de industrie der kleurstoffen en der geneesmiddelen, is die der synthetische reukstoffen wel een gebied, dat van steeds grooter betekenis is geworden. Het aantal dezer aldehyden, esters, alcoholen enz., welke in verschillende industrieën gebruikt worden, neemt steeds toe en daarom is een werk, als het bovengenoemde, buitengewoon geschikt om zich te oriënteren in deze „Aromastoffe”, zooals Wagner ze noemt. Na het boek van Dr. G. Cohn, Die Riechstoffe, was er wel behoefte aan een handleiding, waarin men een volledig overzicht vindt van alle producten die door de chemische industrie als reukstoffen worden geproduceerd.

In alphabetische volgorde kan men ze in dit werk vinden, met opgave van hun bereiding, hun fysische en chemische eigenschappen en het doel, waarvoor zij gebruikt kunnen worden. Dit meest belangrijke deel van het boek wordt gevolgd door een register van aetherische oliën en de gegevens daarover, van de drogerijen en grondstoffen, die door likeurstokers worden gebruikt. Minder geslaagd is het laatste gedeelte, waarin voorschriften worden gegeven voor vruchtenaethers, overgenomen uit andere boeken en tijdschriften, die, zooals uit ervaring blijkt, voor den fabrikant van weinig waarde zijn.

J. J. Hofman.

* * *

93:5(38)

The Heroic Age of Science. The conception, ideals and methods of science among the ancient Greeks, by William Arthur Heidel. Baltimore, 1933, Publ. for the Carnegie Institution of Washington by The William & Wilkins Comp., VII + 203 pp., 15 × 23 cm, geb. \$ 2.50.

Achtereenvolgens worden behandeld: waarneming, inductie (in de medische wetenschap), classificatie (vooral in de geografie), analogie (tusschen physiologische en mechanische processen) en experimenteerkunst. In tegenstelling met de gangbare opvatting komt de schr. tot de conclusie, dat de Griekse wetenschap wel degelijk op nauwkeurige waarneming berustte. Daarbij neemt hij „science” in minder beperkten zin dan gewoonlijk gedaan wordt. Vooral aan geografie en medicijnen (Hippocrates) en zelfs aan geschiedenis worden de bewijzen ontleend. De chemicus is echter geneigd, aan het begrip „experiment” een engere betekenis toe te kennen dan de schr., die er eigenlijk alle ervaring toe rekent. De samenstelling der stoffelijke wereld leert men niet kennen dan door een technisch tamelijk gevorderde, opzettelijke experimenteerkunst; de chemische theorie der Grieken berustte evenwel uitsluitend op vooropgezette meeningen, die hoogstens door oppervlakkige waarneming bevestigd werden. Onder de aangevoerde voorbeelden van „experimenteerkunst” zal men dan ook geen chemische vinden.

Het boek zou prettiger leesbaar geworden zijn, als het minder, breedsprakig en scherper van indeeling was.

In het eerste hoofdstuk (60 blz.) wordt de lezer zonder waarschuwing van het eene onderwerp naar het andere gevoerd.

R. Hooykaas.

* * *

66.062(022)

Thos. H. Durrans, Solvents. Chapman and Hall, London, 1933, third and revised edition, 205 pp., 21 × 14 cm, geb. 10/6.

In dit boek, dat als „volume 4 of a series of monographs on applied chemistry” verscheen, worden de oplosmiddelen in de eerste plaats gezien uit het oogpunt van den bereider van cellulose-lakken.

Het eerste deel geeft een overzicht van de min of meer theoretische grondslagen met welke men bij oplosmiddelen te doen heeft. De schrijver is er in geslaagd in kort bestek een duidelijk overzicht te geven.

In het tweede deel worden een groot aantal oplosmiddelen systematisch besproken. Van ieder oplosmiddel worden de eigenschappen vermeld (zoo wel van het zuivere als van het technische product), iets over het gebruik medegedeeld en meestal in enkele zinnen een bereidingswijze genoemd. Ook dit gedeelte munt uit door helderheid en geeft in zijn beknoptheid vele nuttige gegevens, te meer omdat de deskundige schrijver ook aan nieuwe en minder gebruikelijke oplosmiddelen aandacht schenkt.

Aan het eind van het boek vindt men eenige tabellen van handelsnamen, oplosbaarheden, „plasticiser proportions” en een uitvoerig register. Dit boek kan aan ieder, die iets met oplosmiddelen voor cellulose-lakken te maken heeft, zeker worden aanbevolen. Trouwens het feit, dat in drie jaar tijds een derde druk kon verschijnen, wijst er wel op, dat dit werk zijn weg reeds gevonden heeft.

G. Tierie.

CHEMISCHE KRINGEN.

Amsterdamsche Chemische Kring. Op Vrijdag den 23^{en} Maart hield de Amsterdamsche Chemische Kring een bijeenkomst in het gebouw van den Keuringsdienst van Waren.

In zijn openingsrede herdacht de voorzitter op gevoelvulde wijze het onverwachte overlijden van het lid van den Kring, Dr. A. Karssen, die op nog betrekkelijk jongen leeftijd aan de chemische wetenschap ontfallen is (een overzicht van het werk van Dr. Karssen en de betekenis er van, zal door Dr. Bijvoet voor het Chemisch Weekblad geschreven worden). Ook het overlijden van H. M. de Koningin-Moeder werd herdacht, waarna een wijle stilte aan de overledenen werd gewijd.

Daarna verkreeg Dr. J. R. Katz, lid van den Kring, het woord tot het houden van een voordracht over „*Synthetische rubber in Amerika*”. Nadat door enkele aanwezigen nog vragen waren gesteld, sloot de voorzitter onder hartelijke dankzegging aan den spreker voor diens interessante en vlotte causerie, de vergadering.

* * *

Chemische Kring, Limburg. In de vergadering van 22 Maart j.l. sprak de heer A. Vürtheim, oud-afdeelingsschef van het Rijkslandbouwproefstation te Maastricht, over: „De physiologische betekenis van kalium voor het plantaardig en dierlijk organisme”.

Als inleiding werd een kort historisch overzicht gegeven van het gebruik en de bereiding van enkele kaliumzouten in de oudheid en de middeleeuwen. Hieruit bleek, dat het kalium al heel vroeg de aandacht van de natuuronderzoekers en van de geneeskundigen heeft getrokken. Vervolgens behandelde de spr. de physiologische betekenis van kalium voor het dierlijk organisme.

Nadat, gebruik makende van gegevens van Kellner, Tschermak en Katz, de verdeling van kalium in het dierlijk organisme en de verhouding, waarin het naast natrium voorkomt, besproken was, werden de bijzondere eigenschappen, welke dit element op het levensproces uitoefent, behandeld. In het bijzonder werd stil gestaan bij de antagonistische werking van kalium en calcium en van kalium en natrium. De giftige werking van kalium op het hart bij intraveneuse injectie en de verschijnselen, die bij

een letale dosis optreden, werden nader besproken, om te eindigen met de radioactieve werking van kalium, de proeven van Zwaardemaker.

Uit een en ander was gebleken, dat kalium voor het levensproces onontbeerlijk is; dat dit element niet door een ander kan worden vervangen; dat het den osmotischen druk helpt regelen, de organische en de anorganische zuren in het celsap neutraliseert en daardoor invloed uitoefent op den colloïdalen toestand van de levende substantie.

Vervolgens werd de physiologische beteekenis van kalium voor het plantaardig organisme behandeld. In hoofdzaak werd hierbij stilgestaan bij de minutieuze microscopische onderzoeken van Lemmermann, die als onderzoekingsmateriaal haver had gekozen. De invloed van kalium op den bouw van den stempel, de bladvorming, de kleur van het blad en der reservestofverzamelende organen werd achtereenvolgens besproken. Over het algemeen kan gezegd worden, dat kalium een gunstigen invloed op de zaadvorming uitoefent.

Hierna werd behandeld de photochemische suikersynthese en het groote aandeel, dat Stoklasa in deze onderzoeken heeft gehad. Voor een duidelijk inzicht werd eerst wat uitvoeriger uitgeweid over de werking van ultraviolette stralen op de vegetatie, vooral in verband met de vorming van het chlorophyl.

Bij de vorming van suiker (hexose) in de groene plant, waarbij licht (ultraviolette stralen) als energiebron optreedt, treedt formaldehyde als tusschenproduct op. Onder invloed van ultraviolette stralen condenseert formaldehyde tot hexosen, die uit een mengsel van overwegend aldosen en ketosen bestaan.

De uitgangsstof voor deze suikersynthese is kaliumhydrocarbenaat; de assimilatie van koolzuur geschiedt alleen in tegenwoordigheid van ferroverbindingen.

Tot slot werden nog een tweetal ziekten behandeld, die optreden bij gebrek aan kalium, n.l. „het blauw in den aardappel” en de „randjesziekte bij aalbessen”. Het toedienen van kalizouten, speciaal chloorvrije kalizouten (patentkali en zwavelzure kali), doet in beide gevallen het euvel radicaal verdwijnen.

Nadat de spreker nog eenige vragen had beantwoord, bevestigde de waarnemend voorzitter, de heer Berckmans, namens de aanwezigen aan den heer Vürtheim hartelijk dank voor deze interessante lezing, resultaat van een moeizame literatuurstudie over het besproken onderwerp.

PERSONALIA, ENZ.

Dr. J. R. Katz (Amsterdam) is door de Vereeniging „Cultuur en Techniek” te Moskou uitgenodigd, om aldaar en te Leningrad enz. voordrachten te houden over zwelling en over Roentgen-spektrographie der hoogmoleculaire stoffen.

Het nieuwe uitvoerige Fransche handboek der anorganische chemie („Traité de chimie minérale”), 1931—1934, onder redactie van Prof. P. Pascal, is thans geheel gereed (12 deelen in 13 banden),

In het Bull. soc. chim. Belg. van Febr. 1934 (43, No. 2) geeft mejuffrouw A. Lacourt een overzicht van de jongste verbeteringen, door Prof. ter Meulen aangebracht aan zijn analyse-methoden.

In de Verfkroniek, het maandblad der Vereeniging van Vernissen en Verfabrikanten en Handelaren in Nederland, zijn de navolgende artikelen opgenomen, die ook voor leden van de Ned. Chem. Vereeniging van belang kunnen zijn: Praktische beoordeeling van verven door blootstelling aan weer en wind, door A. A. Kraeff. Polymerisatie van lijnolie, door Ir. C. v. Vlodrop. Over den invloed van vulstoffen op strijklare verven en verfpasta's, door Ir. J. D. Banting. Het onderzoek van strijklare loodmenie verven, door A. A. Kraeff. Het onderzoek op brandbaarheid van geverfd hout, door Dr. C. A. Lobry de Bruyn. Paraffine-koolwaterstoffen in handelsbenzol, door Ir. G. Goetsch. De analyse van chromaatgroen, door Dr. C. P. A. Kappelmeier. Het wetenschappelijk onderzoek van roestwerende verven, door H. R. Evans en S. C. Britton. Iets over het drogen van loodwitverflagen, door C. P. van Hoek. Onder denzelfden titel een artikel van Dr. C. P. A. Kappelmeier. Ueber die Moskaur Tagung für Metallschutzanstriche vom 4—9 Dez. 1933 door Dr. E. Fourrobert. Het vraagstuk van de bescherming van ijzer en hout in Ned.-Indië, in het bijzonder d. m. v. verf, door Ir. P. F. Binkhorst. Over het onderzoek naar de brandbaarheid van verflagen, door Drs. J. L. de Roos. Het kritische oliegehalte van lijnolie- en lijnolie-standolie verven, door Dr. L. C. J. te Boekhorst. (De mede-

deeling van Dr. te Boekhorst is de eerste publicatie, die tot stand is gekomen met steun van de Commissie voor tewerkstelling en Crisisfonds van de Nederlandsche Chemische Vereeniging).

Kon. Akademie van Wetenschappen te Amsterdam. In de vergadering van 23 Maart heeft Prof. Dr. F. M. Jaeger, mede namens Dr. E. Rosenbohm en Drs. W. A. Veenstra, gesproken over: *Nieuwere uitkomsten van het onderzoek van de soortelijke warmte der metalen bij hoge temperaturen.*

De spreker begon met een uiteenzetting te geven van het gedrag der metalen wat haar soortelijke warmte betreft, in gevallen van allotropie. Daarna gaf hij een overzicht van de merkwaardige vertragsverschijnselen, welke zich voordoen bij de calorimetrische bepaling van de soortelijke warmte der metalen Zirconium en Beryllium. Het meest doorzichtig is nog het gedrag van het verhitte en vervolgens snel afgekoelde metaal in het geval van Zirconium: bij temperaturen beneden het overgangspunt: 870° C. voor $\alpha \rightleftharpoons \beta$ Zirconium worden, al naar gelang men kristallen of vijlsel van ductiel zirconium, dan wel door reductie verkregen zirconiumpoeder bestudeert, — curven voor de afhankelijkheid der specifieke warmte van de temperatuur verkregen, die in ieder bijzonder geval een totaal uiteenlopend karakter hebben. Bij het grofgekristalliseerde zirconium bedraagt de tijd, waarin de totale hoeveelheid warmte wordt afgegeven („vertragingstijd”), tot bijna 1 uur; bij de gevijlde kristallen slechts 1½ minuut; bij de zirconiumpoeders echter 14 tot 20 minuten. Bij meermalige herhaling der proef wijzigen zich in de laatste gevallen de genoemde tijdsintervallen niet; maar wel veranderen de C_p -t-krommen geleidelijk van vorm en naderen, bij dagelijksch verhitten en afkoelen gedurende vele weken, allengs meer en meer tot de kromme, die karakteristiek is voor het ductiele zirconium.

Boven de overgangstemperatuur verhit, vertoonen de aldus verkregen curven — behalve eene sprongsgewijze verhooging van de waarden voor de soortelijke warmte — eene analoge verandering in de ligging der kromme lijnen, als in geval der α -modificatie, wanneer de proef telkens opnieuw herhaald wordt. De verschijnselen wijzen op onvolledig en langzaam zich instellende evenwichten tusschen minstens twee „pseudo-componenten” in een pseudo-binair systeem, dat blijkbaar typisch voor het metaal is, onafhankelijk van zijne bijzondere kristallijne structuur. In elk geval is het karakter der omzetting principieel omkeerbaar.

Bij Beryllium treden nog sterkere vertragsverschijnselen op: het verhitte metaal heeft uren en dagen noodig, om de geheele hoeveelheid van zijn warmte af te geven en keert pas, na gedurende 10 maanden of langer liggen, praktisch geheel tot zijn oorspronkelijken toestand terug, hoewel reeds na een verblijf van 3 dagen bij 15° C. een duidelijke teruggang kon vastgesteld worden. Ook hier gaat het om innerlijke evenwichtsinstellingen tusschen pseudo-componenten.

Bijzondere moeilijkheid biedt de beantwoording der vraag, waarom, ondanks de voortschrijdende innerlijke omzetting, de vertragingstijd bij herhaling der proef steeds dezelfde blijft. Voorts, welke die pseudo-componenten zijn. Er blijft wel niet veel anders over dan de onderstelling, dat beide metalen uit tweërlei soort van atomen opgebouwd zijn, die dan, — wat moeilijk voorstelbaar is —, door temperatuurveranderingen van relatief geringen omvang, in elkaar transformeerbaar zouden moeten zijn, — zooals dat veelal voor de molekulen als pseudo-componenten van méersamengesteld gebouwde molekuulsoorten ter verklaring van zulke verschijnselen met succes is ondersteld. Voor atomen echter is die onderstelling wel hoogst onbevredigend.

Dat de metalen, in poedervorm gebracht, steeds een zeer sterke verkorting van hun vertragingstijd vertoonen, is wellicht het gevolg van de voor de innerlijke omzetting remmende aanwezigheid van dunne oxyde-huidjes, die zich om elk metaaldeeltje tijdens het fijnwrijven vormen: de eventuele plaatselijk in het metaalpoeder ingezette transformatie kan zich, — wegens de opheffing der entwerking door die oxyde-films veroorzaakt —, blijkbaar niet verder in de massa voortplanten en het vertragsverschijnsel blijft dan grotendeels of geheel uit.

Ook storingen van het kristalrooster door de mechanische bewerking zijn hier wellicht in het spel; maar de waargenomen effecten zijn, alles tezamen, toch veel te groot, om ze geheel op rekening daarvan te stellen.

Werkverruiming voor academisch gevormden. De minister van onderwijs, kunsten en wetenschappen en de minister van sociale zaken hebben een stichting tot verruiming van werkgelegenheid voor academisch gevormden in het leven geroepen.

De stichting heeft ten doel de verruiming van werkgelegenheid voor hen, die Nederlanders zijn of door de wet als Nederlandse onderdanen zijn erkend, en die een academische of een daarmede, naar het oordeel van het bestuur der stichting, ten deze gelijk te stellen opleiding hebben genoten.

De stichting tracht dit doel te bereiken:

1. Door te bevorderen, dat aan personen, als bedoeld in de vorige alinea, die in verband met de crisis na het beëindigen van hun studie nog geen loonnende arbeid hebben kunnen vinden, de gelegenheid wordt gegeven tot arbeid op het gebied van hun studie, welke anders in verband met de huidige tijdsomstandigheden achterwege zou zijn gebleven; een en ander volgens bij gemeenschappelijke beschikking van de ministers van onderwijs, kunsten en wetenschappen en van sociale zaken te stellen regelen;

2. door andere wettige middelen, welke aan het doel bevorderlijk kunnen zijn. Gedacht is b.v. aan onderzoekingen in laboratoria, onderzoekingen op sociaal-geografisch en economisch gebied, financiële hulp aan promovendi enz. Op deze wijze zal de stichting trachten, den tijd, tusschen het oogenblik, waarop de afgestudeerden hun examens hebben afgelegd en het oogenblik, waarop zij in de maatschappij een betrekking aanvaarden, te overbruggen. De stichting beoogt dus niet te zijn een plaatsingsbureau of arbeidsbeurs voor afgestudeerden.

De geringe geldmiddelen van de stichting maken het niet mogelijk, aan de tewerkgestelde afgestudeerden toelagen van betekenis te verstrekken. In vele gevallen zullen de toelagen niet hooger kunnen zijn dan de kosten, welke voor de afgestudeerden uit de tewerkstelling voortvloeien. Bij de beoordeeling, of een toelage zal worden toegekend, zullen de financiële omstandigheden van den afgestudeerde mede beslissend zijn.

In den regel zal worden verlangd, dat de tewerkgestelde op zich neemt, zijn eenmaal aangevangen werk te volbrengen. Dit beteekent echter niet, dat deze verbintenis hem in den weg zal staan bij het aanvaarden van een betrekking.

CORRESPONDENTIE, ENZ.

Men vraagt literatuur over „Sakaloid“ (synthetische hars uit suiker).

Exemplaren der „Comptes rendus du 13e Congrès de chimie industrielle (Lille, 24—30 September 1933)“ zijn verkrijgbaar voor 75 francs (franco) bij de Soc. de chim. industr., 49, Rue des Mathurins, Paris (8e).

Abonnementen op het Recueil geve men, indien men lid der Nederl. Chem. Ver. is, op aan Dr. G. J. van Meurs.

Waar en tot welken prijs is hier te lande paprika te verkrijgen?

Wie levert een kleurstof (perenrood), welke niet inwerkt op chloor- en broomzilver. Het betreft een fotografische kleurstof, bij viagerafdrucken te gebruiken bij justitieele fotografie.

Men vraagt wie een goed recept kan opgeven voor een stabiële glycine-standontwikkeling.

Achema VII. Het Reisebüro Hagemann & Co., Bad Aachen Kapuzinergraben 13, zond ons een reisplan voor Nederlandsche bezoekers der Achema VII, die van 18—27 Mei te Keulen plaats vindt.

Voor nadere inlichtingen over deze goedkoope excursie wende men zich tot genoemd reisbureau.

Vertraging. Men wordt dringend verzocht de gecorrigeerde drukproeven en revisies terug te zenden aan het Redactie-Bureau, zooals op die proeven steeds gedrukt staat. Rechtstreeksche terugzending aan de drukkerij geeft vertraging, daar dan aan de Redactie niet bekend is, dat de proeven gecorrigeerd zijn en dus niet order kan worden gegeven tot opneming in een bepaalde aflevering.

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.

Met korte mededeelingen voor de rubrieken „Chemische Kringen“, „Personalia, enz.“, „Correspondentie“, „Vraag en aanbod“ en dergelijke kan nog voor de eerstvolgende afleveringen rekening gehouden worden, indien zij uiterlijk Woensdagavonds in handen van den hoofdredacteur komen. Deze ontvangt die mededeelingen echter liefst reeds 's Maandags.

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

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

Afkortingen van tijdschriftnamen. Men gebruike de afkortingen vermeld in Chem. Jaarboekje II op blz. 12—14. Indien men andere gebruikt, moeten zij op het Redactie-bureau veranderd worden, hetgeen vertraging veroorzaakt.

Ramsay Memorial Fellowship.

Hun, die in aanmerking wenschen te komen voor de toekenning van een toelage van £ 300 voor uitzending naar Engeland om daar, gedurende den cursus 1934/1935, in eenig laboratorium oorspronkelijke chemische onderzoekingen uit te voeren, wordt verzocht zich vóór 16 April 1934 aan te melden bij Prof. Dr. P. van Romburgh, te Baarn.

De candidaat voor het Fellowship moet zijn Nederlandsch onderdaan, den graad van doctor of doctorandus (met als hoofdvak chemie bij het doctoraal examen) in de wis- en natuurkunde aan een Nederlandsche universiteit of hogeschool, dan wel den titel van scheikundig ingenieur hebben behaald, of anders ten genoegen van de Commissie voor Advies van het Fellowship aantoonen, dat hij de bekwaamheid bezit, noodig om in aanmerking te komen.

VRAAG EN AANBOD.

(correspondentie wordt over deze rubriek niet gevoerd; de Redactie zendt alleen brieven door).

Ter overneming aangeboden:

Rec. trav. chim. 1920—1933.
India Rubber Journal 1911—1925 en 1930-heden.
Chem. Weekblad 1933.
Pharm. Weekblad 1933.

Ter overneming gevraagd:

Rec. trav. chim. 1—49 (ook aparte deelen en kleine reeksen).
Papiertrekmachine (fabrikaat Schopper).

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.

VERBETERING.

Mejuffrouw Dr. H. Blumendal vestigt er de aandacht op, dat uit de verhandeling van Dr. I. Lifschitz op blz. 190 zou volgen, dat onderzoekingen over complexe zouten van cobalt en rhodium met trans-1.2-cyclopentaandiamine en aethyleendiamine door Dr. C. Dippel zouden zijn verricht, terwijl die onderzoekingen uitsluitend door haar onder leiding van Prof. Jaeger zijn gedaan; zie haar proefschrift en de verhandelingen van F. M. Jaeger met H. Blumendal: Verslag. Akad. Wetenschappen Amsterdam 37, 421 (1928), Z. anorg. allgem. Chem. 175, 161 (1928).