

# 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. — Sectie voor organische chemie. — Aangeboden betrekkingen, werk, enz. — Gevraagde betrekkingen. — Dr. J. M. Bijvoet, Dr. Albertus Karssen. † — Dr. T. van der Linden, G. P. Brouwer, chem. docts. † — Prof. Dr. I. M. Kolthoff, De vorming en eigenschappen van neerslagen. Theorie der coprecipitatie. II<sup>B</sup>. — Ir. N. A. de Jong, Het chemische gedeelte van de XXXe jaarbeurs te Utrecht. — Dr. P. de Pauw, Laboratoriummededeeling. — W. L. A. Warnier, ap., Laboratoriummededeeling. — Boekaankondigingen. — Personalialia, enz. — Ter bespreking ontvangen boeken. — Correspondentie, enz. — Ramsay Memorial Fellowship. — Vraag en aanbod.

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

Te Leiden is 9 April in den ouderdom van 61 jaar overleden Prof. Dr. L. E. Goester, hoogleeraar in de pharmacographie en de galenische pharmacie aan de Rijks-Universiteit te Leiden, lid der Ned. Chem. Ver. en oud-lid van het Algem. Bestuur.

### Nieuwe leden.

De in het Chemisch Weekblad van 10 Februari 1934 genoemde candidaat-leden zijn thans aangenomen als (gewone of buitengewone) leden.

\* \* \*

### Veranderingen aan te brengen in de ledenlijst.

- Blz. 37: Elsen (Ir. G.), Den Haag, Hazelaarstraat 82.  
.. 47: Horstmann (Ir. C. A. L.), Vlaardingen, Binnensingel 23, scheik. b. d. E. N. Coöp. Kunstmestfabriek.  
.. 49: Jansen (Drs. F. C. M.), Amsterdam-Z., Bronckhorststraat 91.  
.. 60: Meijering (Drs. J. L.), Huizen (N.-H.), Naarderstraat 268.  
.. 72: Senden (Ir. G. H. van), New York City (U. S. A.), 50 West 50th Street, c. o. Shell Union Oil Corporation.  
.. 78: Veldstra (Drs. H.), Utrecht, Joh. Seb. Bachstraat 37.  
.. 79: Vleeschhouwer (Dr. J. J.), Geertruidenberg, Markt 32.  
.. 84: Wolff (Dr. Ir. C. J. de), Rijswijk (Z.-H.), Delftweg 17E.

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

### Sectie voor Organische chemie.

Hiermede verzoekt ondergeteekende den leden, die in de Sectievergadering tijdens de a.s. Algemeene Vergadering te Leiden (23—25 Mei) nog een mededeeling wenschen te doen, hem hiervan ten spoedigste bericht te sturen.

H. J. DEN HERTOOG Jr., *Secr.*,  
Michel Angelostraat 65,  
Amsterdam-Z.

### Aangeboden betrekkingen, werk, enz.

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 schrijve 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. 17. Researchwerk gevraagd door Dr. in de scheikunde met ervaring op dit gebied. Goed ingericht chem. lab. (spec. organ.) beschikbaar. Ook literatuurrecherches en wetensch. vertaalwerk.

No. 33. Dr. in de scheikunde, physico-chemicus, ook analytisch- en anorganisch-chemisch goed onderlegd, bekend met bacteriologisch werk, zoekt werkkkring, ook buitenslands.

No. 78. Dr. in de scheikunde, 30 jaar, met laboratoriumpraktijk organ., analyt., phys. en kolloïdchemie, spec. lak-, vernis- en verfchemie, zoekt werkkkring, ook buitenslands.

No. 84. Chem. drs., 28 jaar, organicus, bekend met bacteriologie, eenige ervaring in levensmiddelenonderzoek, chem.-pharm. industrie, en onderwijs, zoekt betrekking.

No. 87. Scheik. ing., diploma Delft 1926, met praktijk in zeepfabriek en analytisch laboratorium, zoekt betrekking. Eventueel later financieele 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 repeteeren: anorgan., organ., physische 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 beschikkend, zoekt leidende functie in chemisch bedrijf. Financieele 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).

54: 92 K

## IN MEMORIAM Dr. A. KARSSSEN.

Den 17en Maart overleed plotseling, beterend van een longontsteking, mijn vriend Albertus Karssen, hoofdassistent aan het Histologisch Laboratorium der Universiteit van Amsterdam.



*A. Karssen*

Geboren 31 Mei 1892 te Amsterdam, bezocht Karssen de 3e H. B. S. met 5-jar. cursus aldaar, waarna hij werkzaam werd op het Raadhuis. Zijn sterke zin voor studie deed hem hier geenszins bevrediging vinden en hij wist, geholpen door zijn toekomstigen promotor, financiële moeilijkheden en het Staatsexamen overwinnend, zich den weg tot de Universiteit te openen.

Omstreeks 1919 stelde Prof. Smits Karssen en mij voor, in zijn laboratorium het kristalonderzoek met Röntgenstralen aan te nemen. Sedert dien tijd werkten wij jaren onafgebroken dagelijks samen, jaren, waarin ik aan Karssen zéér veel te danken heb voor hartelijke vriendschap en hulp. In 1923 promoveerde Karssen cum laude op een proefschrift: De kristalstructuur van  $\text{NaBrO}_3$  en  $\text{NaClO}_3$ , nadat wij door loting de resultaten onzer samenwerking verdeeld hadden.

Na zijn promotie bleef Karssen, als assistent van Prof. Smits, op het kandidaten-practicum assisteren en Röntgenanalytisch werken, terwijl enkele lesuren aan de Chr. Handels-H. B. S. te Amsterdam — welke hij steeds met niet verflauwende plichtsbetrachting is blijven vervullen — er toe bijdroegen hem in staat te stellen, zich aldus aan wetenschappelijk werken te blijven wijden. De resultaten

hiervan blijken uit onderstaande literatuurlijst, welke in deze jaren, naast hoofdzakelijk Röntgenanalytische onderzoekingen, ook van zijn belangstelling en werk op andere gebieden blijk geeft. Daarenboven vindt men Karssen's werkzaamheid uitgesproken in de vele met liefde geconstrueerde apparaten, waarmee hij het Chemisch Laboratorium verrijkte, gelijk hij dit later het Histologisch Laboratorium zou doen; apparaten, vol vernuftige vindingen — ten deele in korte mededeelingen gepubliceerd — van „Karssen-roerders” en Soxhlet-apparaten tot azimutblenden en ionisatiespectrometers. Méér nog van zijn hard werken is te vinden in de hulp, die hij onbaatzuchtig verleende, wáár deze maar gevraagd werd.

In 1926 volgde Karssen's overgang als hoofdassistent naar het Laboratorium voor Histologie, toen de nieuw benoemde hoogleeraar Prof. Heringa een medewerker zocht voor de uitwerking der veelzijdige vragen op het contactgebied van histologie en physische chemie. Eenige jaren was Karssen met onvermoeid enthousiasme bezig zich in zijn nieuwe studie-richting in te werken, zich aan te passen aan den overgang van de engere, scherp omschreven, vraagstellingen zijner anorganische kristalwereld tot de vagere en fascineerend bredere der hem nieuwe studierichting. Onderwijl namen technische voorbereidingen voor het, in 1929 betrokken, nieuwe Instituut hem in beslag.

Men bemerkt dan ook den hiaat in de lijst zijner publicaties tusschen 1926 en 1931. Maar dan wordt een nieuwe reeks aangevangen, waarbij veel méér reeds met zorg was voorbereid, waarvan Karssen zelf de vruchten niet meer zal zien rijpen.

Vaak herdachten wij later samen de vele en vroolijke indrukken uit onzen eersten Röntgen-leertijd, toen wij op het Natuurkundig Laboratorium der toenmalige Veeartsenijkundige Hoogeschool het Röntgen-bedrijf leerden. Zóó enthousiast gingen Prof. Keesom en Dr. Kolkmeijer ons in dezen toen nog jongen tak van onderzoek voor, dat wij drie wintermaanden in ons hotelletje te de Bilt het grootste deel der bar koude nachten doorrekenden, bespot door ieder, die ons „met balletjes zag spelen” en elken avond verkwikt door den zang van een Utrechtschen hoogleeraar, die in een aangrenzende kamer regelmatig Mahler's „Wer hat dies Liedlein erdacht” ten gehoor bracht. Duidelijk herinner ik mij, hoe Karssen, na een prachtig concert van Myra Hess, te sterk onder den indruk was om dien avond behoorlijk te kunnen cijferen.

Ook een kort gezamenlijk verblijf in Manchester in het beroemde laboratorium van W. L. Bragg en een daarbij aansluitende reis van eenige dagen door het mooie Lake-district geven mij — naast talloze uit den gewonen laboratoriumtijd en uit het bestaan van ons Röntgen-trio, waarvan Kolkmeijer de derde (of liever eerste) vormde — herinneringen aan Karssen als aan den besten vriend, dien men hebben, en daarmee verliezen, kan. Eén fout slechts had hij: te groote bescheidenheid, welke hem op den achtergrond deed treden, zoodra de moeilijkheden overwonnen waren.

Wie met Karssen in aanraking kwam, heeft zijn hartelijken steun en vriendschap ondervonden. Ik, die onder zijn studiegenooten daarvan het grootste deel heb gekregen, mag uitspreken, wat ieder weet, die hem kende: dat Karssen steeds in onze dank-

bare herinnering zal blijven. Misschien kan dit zijn lieve vrouw en kinderen tot troost strekken.

J. M. BIJVOET.

#### Publicaties:

- met N. H. Kolkmeijer en J. M. Bijvoet: Onderzoek met Röntgenstralen naar den bouw der kristallen van natriumchloraat en natriumbromaat. Verslag. Akad. Wetenschappen Amsterdam **29**, 117 (1920).
- met J. M. Bijvoet: Onderzoek met Röntgenstralen naar den bouw der kristallen van lithium en eenige zijner verbindingen met lichte elementen. I, *ibid.* **30**, 1 (1921); II, *ibid.* **31**, 49 (1922).
- Proefschrift: Investigation with X-rays of the structure of crystals of sodium bromate and sodium chlorate. *Rec. trav. chim.* **42**, 904 (1923).
- met N. H. Kolkmeijer en J. M. Bijvoet: Die Struktur der Kristallen von  $\text{NaBrO}_3$  und  $\text{NaClO}_3$ . *Z. Physik* **14**, 291 (1923).
- met Jezeltiden: Bemerkung zur Arbeit des Herrn Kiby: „Die Kristallstruktur von Natriumchlorat“. *Z. Physik* **20**, 82 (1923).
- met J. M. Bijvoet: X-Ray investigation of the crystal structure of lithium oxide. *Rec. trav. chim.* **43**, 680 (1924).
- met N. H. Kolkmeijer en J. M. Bijvoet: De kristalstructuur van kwiksulfide. I. Verslag. Akad. Wetenschappen Amsterdam **33**, 327 (1924); *Rec. trav. chim.* **43**, 677 (1924). II. Verslag. Akad. Wetenschappen Amsterdam **33**, 828 (1924); *Rec. trav. chim.* **43**, 894 (1924).
- met A. Smits: Vorläufige Mitteilung über einen Zerfall des Bleiatoms. *Naturwissenschaften* **13**, 699 (1925).
- met H. Gerding: Ueber die Passivitätstheorien. *Z. Elektrochem.* **31**, 135 (1925).
- met J. M. Bijvoet en A. Claassen: De kristalstructuur van rood kwikjodide. Verslag. Akad. Wetenschappen Amsterdam **35**, 111 (1926).
- Een laboratorium-roerder. *Chem. Weekblad* **23**, 232 (1926).
- met A. Smits: The transmutation of elements. *Scient. American* **82**, 80 (1926).
- met J. M. Bijvoet en A. Claassen: Bepaling van het verstoring vermogen van lithium en zuurstof uit de diffractie-intensiteiten van poedervormig lithumoxyde. Verslag. Akad. Wetenschappen Amsterdam **35**, 891 (1926).
- met A. Smits: Ein Zerfall des Bleiatoms. *Z. Elektrochem.* **32**, 577 (1926).
- Röntgenstralen en organische chemie. *Chem. Weekblad* **25**, 114 (1928).
- met N. H. Kolkmeijer en J. M. Bijvoet: Röntgenanalyse van kristallen (D. B. Centen's Uitg.-Mij., Amsterdam, 1928).
- Eine einfache Azimuthblende. *Z. wiss. Mikroskop.* **48**, 78 (1931).
- Een verbeterd Soxhlet-apparaat voor extractie van vaste stoffen. *Chem. Weekblad* **29**, 671 (1932).
- met C. R. van Wering: Technisches zur Lipoid-phosphorbestimmung im Blute. *Biochem. Z.* **253**, 427 (1932).
- met J. M. Bijvoet: Die Kristallstruktur des Lithiumhydrids. *Z. physik. Chem. B* **15**, 414 (1932).
- met G. C. Heringa: Der Quellungsvorgänge der Gelatine I. *Rec. trav. chim.* **51**, 593 (1932).
- met G. C. Heringa en E. H. J. Warns: Ueber Interferenzen und Brown'sche Bewegung an Binde-

gewebefibrillen. *Protoplasma* **20**, 216 (1933).

met J. ten Cate en G. C. Heringa: De invloed van verwarming en afkoeling op de warmtestraling van verschillende huidgebieden van den mensch, in het bijzonder van het scrotum. *Ned. Tijdschr. Geneeskunde* **77**, 4677 (1933).

54: 92 B

G. P. BROUWER, chem. doct.†

Gerard Pieter Brouwer, die den 11<sup>en</sup> Maart j.l. te Wijk aan Zee en Duin overleed, was den 26<sup>en</sup> September 1881 te Koog aan de Zaan geboren. Na te Zaandam de H. B. S. te hebben doorlopen en in 1900 het aanvullend staatsexamen te hebben afgelegd, studeerde hij scheikunde aan de Universiteit van Amsterdam. Van 1908 tot 1911 was hij college-assistent van Professor Smits; tevens vervulde hij de betrekking van tijdelijk leeraar in de scheikunde aan de 5-jarige H. B. S. op de Keizersgracht. In 1911 verwisselde hij deze beide functies voor die van leeraar in de scheikunde aan de juist opgerichte Middelbaar Technische School te Dordrecht. Drie jaar later vertrok hij naar Indië en werd, na eerst gedurende tien maanden als leeraar aan de H. B. S. te Batavia werkzaam te zijn geweest, in dezelfde functie aan de H. B. S. te Soerabaia geplaatst. Aan deze inrichting bleef hij zijn geheelen verderen Indischen tijd verbonden.

Toen in 1917 de Bond van Geëmployeerden bij de Javasuikerindustrie overging tot het oprichten van een opleidingsschool voor scheikundigen voor de suikerindustrie, was hij de man, die, gesteund door zijn aan de Middelbaar Technische School te Dordrecht opgedane ervaring op dit gebied, geïmagineerd was deze plannen in de juiste richting te leiden. Als Directeur dezer Bondssuikerschool vanaf de oprichting, wist hij door zijn groote energie en werkkraft deze school binnen korten tijd tot grooten bloei te brengen, een bloei, waaraan de crisis der laatste jaren, die de Javasuikerindustrie in zoo bijzondere mate trof, helaas — doch laten wij hopen slechts voor tijdelijk — een einde maakte. Voórdien echter, namelijk in Augustus 1931, noopte een ernstige ziekte, die zich reeds enkele jaren tevoren had geopenbaard en aan de gevolgen waarvan hij nu is heengegaan, hem zijn werk, waaraan zijn hart hing, neer te leggen en Indië te verlaten.

Behalve een „Gedenkschrift, uitgegeven ter gelegenheid van het Tienjarig Bestaan der Bondssuikerschool” verscheen van zijn hand een drie-deelig leerboek ten dienste van het onderwijs in de scheikunde aan de Hoogere Burgerscholen, getiteld: „Scheikundige Aanteekeningen”, welk leerboek door een aanvullend gedeelte tevens geschikt gemaakt was voor het onderwijs aan de Bondssuikerschool. In *Archief v. d. Suikerindustrie* **26**, 1909 (1918) schreef hij een korte verhandeling over „Striegler's reagens”.

Hij was als leeraar en als mensch iemand van groote nauwgezetheid en plichtsbetrachting. Hij stelde hooge eischen aan anderen, maar nog meer aan zich zelf. Onkreukbaar, trouw en eerlijk, zal zijn nagedachtenis door zijn talrijke vrienden in hooge eere worden gehouden.

Hilversum, Maart 1934. T. VAN DER LINDEN.

541.183.58  
DE VORMING EN EIGENSCHAPPEN VAN  
NEERSLAGEN.

THEORIE DER COPRECIPITATIE IIB \*)

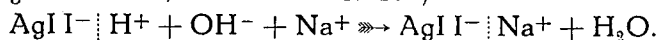
door

I. M. KOLTHOFF.

C. Adsorptie door verdringing van een vreemd ion, dat als „tegen-ion” aan het oppervlak is geadsorbeerd. (Uitwisselingsadsorptie aan niet zuivere ionogene neerslagen). Niet-aequivalente adsorptie.

Speciaal uit onderzoekingen met grondsuspensies is het reeds lang bekend, dat de meeste hier voorkomende adsorpties uitwisselings-adsorpties zijn. Men neemt aan, dat op den wand der deeltjes hydroxylionen primair zijn geadsorbeerd (of beter, dat het oppervlak in den vorm van silicaat-ionen is geïoniseerd), zoodat er aan den buitenkant van de dubbellaag een aequivalente hoeveelheid kationen (tegenionen of buiten-ionen) is. Door een grondige behandeling met zuur kan men deze buiten-ionen door waterstof-ionen vervangen. Schudt men nu een dergelijken zuren grond b.v. met een kaliumchloride-oplossing, dan zullen de kalium-ionen een deel der waterstof-ionen vervangen, zoodat de toevoeging van een neutraal zout bij een grondsuspensie een zure reactie der vloeistof veroorzaakt. Voor het vraagstuk der aciditeit en basiciteit van den grond is deze uitwisselings-adsorptie van primair belang <sup>21)</sup>.

Zeer ophelderend in verband met het vraagstuk van de samenstelling, en de uitwisseling in de buitenlaag van kolloïde deeltjes zijn de onderzoekingen van E. J. W. Verwey en H. R. Kruyt <sup>22)</sup>. Zij bereidden negatieve zilverjodide-solen, welke door electrodialyse verregaand gereinigd werden. Daar de solen oorspronkelijk met een overmaat kaliumjodide bereid waren, bestond de buitenlaag dus eerst uit kalium-ionen. Bij de effectieve reiniging der intermicellaire vloeistof gedurende de electrodialyse werden alle kalium-ionen verwijderd, terwijl een groot deel van de jood-ionen aan den wand der deeltjes geadsorbeerd bleef. Hierbij had nu een verdringing van kalium-door waterstof-ionen plaats, welke laatste door dissociatie van het water worden geleverd. Het geëlectrodialyseerde sol bevatte dus jood-ionen, welke op actieve plaatsen van het oppervlak waren geadsorbeerd (bepaald door potentiometrische titratie), terwijl in de buitenlaag een aequivalente hoeveelheid waterstof-ionen aanwezig was. De suspensie gedroeg zich dus als een kolloïd zuur en kon ook als zoodanig worden getitreerd (potentiometrisch met behulp der glaselektrode, of conductimetrisch):



Bij deze titaties werden de waterstof-ionen dus weer door alkali-ionen vervangen. Nadat alle waterstof-ionen vervangen waren, had een verdere adsorp-

tie van hydroxyl-ionen plaats, welke echter in wezen verschillend is van het type adsorptie, hetwelk we hier beschouwen (zie sub B in dit hoofdstuk). Een interessant resultaat der onderzoekingen van Verwey en Kruyt is ook, dat de deeltjes nog vrij veel jodide geadsorbeerd houden bij uiterst kleine joodconcentraties in de oplossing. Hieruit en uit andere proeven volgt dan, dat de adsorbeerbaarheid van jood-ionen aan zilverjodide veel grooter is dan die van zilver-ionen, zoodat de deeltjes nog jodide kunnen adsorberen als er een overmaat zilver in de oplossing is. Zoo vonden ze dan ook, dat het ladingsnulpunt van zilverjodide niet in een verzadigde suspensie in water optreedt, doch bij aanwezigheid van een overmaat zilver-ionen.

Ook de verdringing van tegen-ionen bij het toevoegen van een vreemd electrolyt bij een zilverjodide-sol is door V. en K. onderzocht. Zooals Kruyt <sup>23)</sup> vroeger reeds uiteenzette, kon men speciaal na de onderzoekingen van H. Freundlich, K. Joachimson en G. Ettisch <sup>24)</sup> niet langer aannemen, dat bij het vlokkingpunt aequivalente hoeveelheden van de uitvlokkende ionen door de deeltjes zijn geadsorbeerd. V. en K. voegden nu bij een electrodialyseerd zilverjodide-sol, dat slechts waterstof-ionen in de buitenlaag bevatte, verschillende vlokkende ionen in toenemende concentratie, en bepaalden de hoeveelheid ion, welke werd geadsorbeerd en de hoeveelheid waterstof-ionen, die werd uitgewisseld. Bij behandeling met een cero-oplossing vonden ze de volgende resultaten:

Tabel 5. Verdringing van waterstof-ionen door cero-ionen bij zilverjodidesol (Verwey en Kruyt)

| Ce+++ toegevoegd m aeq. per kg sol | Ce+++ geadsorbeerd m aeq. per kg sol | H+ in oplossing (uitgewisseld) | Toestand sol            |
|------------------------------------|--------------------------------------|--------------------------------|-------------------------|
| 0.475                              | 0.41                                 | 0.40                           | gedeeltelijk uitgevlokt |
| 0.64                               | 0.43                                 | 0.41                           | " "                     |
| 0.74                               | 0.42                                 | 0.37                           | " "                     |
| 0.80                               | 0.41                                 | 0.30                           | uitgevlokt              |

Reeds lang, vóórdat het vlokkingpunt is bereikt, is de uitwisseling der waterstof-ionen volkomen en is de buitenlaag geheel met cero-ionen bezet. Verdere toevoeging van cero bij het sol had geen verdere adsorptie tengevolge. Deze verdringende adsorptie, welke men bij de vlokking dus steeds als zoo belangrijk heeft beschouwd, is in het geheel niet essentieel; de uitvlokkings zelf wordt in het algemeen bepaald door de concentratie en waardigheid der vlokkende ionen in de oplossing (vorming eener moeilijk oplosbare verbinding of sterke deformatie worden hier niet beschouwd). Dit laatste punt is speciaal van belang bij de studie van de vlokkingsswaarde in verband met de concentratie van het sol. Wanneer we dit verband met sterk vlokkende ionen bestudeeren, zullen de botsings- en kleefkans slechts een ondergeschikte rol gaan spelen. Behandelt men een negatief geladen zilverjodide-sol met cero-ionen, dan heeft er volledige verdringing der buiten-ionen ( $\text{H}^+$  of  $\text{K}^+$ ) plaats, lang vóór de concentratie der cero-ionen in de oplossing groot genoeg is, om de vlokking te

\*) I, zie blz. 102; II A, zie blz. 230.

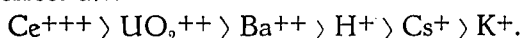
<sup>21)</sup> Zie Hans Jenny, J. Phys. Chem. 36, 2217 (1932), waar ook een uitvoerig overzicht der literatuur is te vinden.

<sup>22)</sup> E. J. W. Verwey en H. R. Kruyt, Z. physik. Chem. A. 167, 137, 149 (1933), 167, 312 (1934).

<sup>23)</sup> H. R. Kruyt, Chem. Weekblad 27, 36, 54, 101, 114, 129 (1930).

<sup>24)</sup> H. Freundlich, K. Joachimson en G. Ettisch, Z. physik. Chem. A 141, 249 (1929).

weeg te brengen. Neemt men nu een 10 maal geconcentreerder sol, dan moet ook 10 maal meer cero worden geadsorbeerd, alvorens de verdringing volledig is, zoodat men veel meer cero moet toevoegen, vóór de vlokkingconcentratie in de oplossing is bereikt. Het uranyl-ion en lood gedragen zich volgens de onderzoeken van V. en K. analoog aan het cero; in goed gedialyseerde zilverjodide-solen verdringen ze alle waterstof-ionen vóór het vlokkingpunt. Het caesium-ion heeft echter een veel geringere verdringende werking, zoodat hier de verdringing bij het vlokkingpunt nog onvolledig is. Bij negatieve zilverjodide-solen is de volgorde van het uitwisselings-effect a.v.:

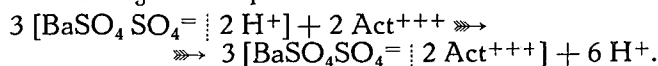


Het waterstof-ion is sterker adsorbeerbaar dan kalium, wat de verdringing van het laatste door het eerste bij de electrodialyse in de hand werkt. In de genoemde reeks is de invloed van de lading op de adsorbeerbaarheid dus zeer geprononceerd (zie sub A in dit hoofdstuk). Het verband tusschen oplosbaarheid resp. deformeerbaarheid en adsorbeerbaarheid zal bij de vlokking van solen wel moeilijker zijn te onderzoeken. Wanneer het vlokkende met het peptiseerende ion een moeilijk oplosbare verbinding vormt, of het ion sterk gepolariseerd wordt, zal daarbij de dubbellaag vernietigd, en zullen de deeltjes ontladen worden. In de hierboven beschreven gevallen blijft de lading der deeltjes echter intact en wordt de dubbellaag samengedrukt.

We hebben de onderzoeken van Verwey en Kruyt<sup>25)</sup> daarom uitvoeriger besproken, omdat ze ook voor ons probleem van groot belang zijn.

Neemt men b.v. proeven met goed uitgewasschen zilverjodide als absorbens, dan is het zeer twijfelachtig, of we met een „Aequivalent-Körper” in den zin van Fajans hebben te doen. Zoo vinden V. en K. immers, dat na lang voortgezette electrodialyse de jood-ionenconcentratie in de oplossing slechts  $10^{-7}$  was, terwijl in de dubbellaag relatief veel jodide- en dus ook waterstof-ionen waren geadsorbeerd. Wascht men dus geprecipiteerd zilverjodide langen tijd uit, dan zal men het geadsorbeerde jodide niet volkomen verwijderen, en de deeltjes zullen dus geadsorbeerde jood- en waterstof-ionen als verontreiniging bevatten. Het is daarom zeer waarschijnlijk, dat L. Imre<sup>26)</sup> bij zijn proeven met zilverjodide en actinium met een verdringingsadsorptie ( $\text{H}^+$  door  $\text{Ac}^{+++}$ ) te doen had. Hier brengt het werken met die sporen radioactieve ionen een gevaar met zich, omdat men geen indruk krijgt van de maximale waarde der adsorptie, terwijl bovendien de concentratie der uitgewisselde ionen (hier waterstof-ionen) zoo gering is, dat men deze door analyse der bovenstaande oplossing niet kan bepalen. Ook bij de interpretatie der proeven van K. Fajans en T. Erdy Gruz<sup>27)</sup> over de adsorptie van Thorium B en verschillende anionen aan moeilijk oplosbare zilverzouten moet men om deze reden voorzichtig zijn. De zilverhalogeniden bevatten genoeg actieve plaatsen aan het oppervlak, om uitwisselings-adsorptie te geven, daarentegen zijn b.v. zilver-oxalaat, jodaat en

chromaat veel grover kristallijn, zoodat hier door uitwasschen der neerslagen „Aequivalent-Körper” worden verkregen. Bij een kritische beschouwing der proeven van F. en G. is het duidelijk, dat in verschillende gevallen een verdringingsadsorptie in de buitenlaag optrad (ThB met zilverhalogeniden), in andere gevallen daarentegen een ware adsorptie. De groeps-gewijze indeeling der verschillende soorten adsorptie is dus van groot belang. Dit blijkt ook zeer duidelijk bij de interpretatie der proeven van L. Imre<sup>28)</sup> over de adsorptie van actinium en thorium B aan bariumsulfaat. De adsorptie van actinium is beperkt tot de actieve plaatsen van het oppervlak, en het is zeer goed mogelijk, dat hier een uitwisselings-adsorptie met het tegen-ion optreedt:



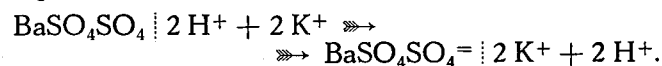
De adsorptie van ThB kan hiermee analoog verlopen; zeker is echter, dat de lood-ionen de barium-ionen over het geheele oppervlak van bariumsulfaat kunnen verdringen. De adsorpties van ThB en Act zijn dus niet gelijksoortig, en men kan uit het gedrag van beide ionen zeker geen algemeene conclusies trekken, zooals Imre doet.

Ook bij de proeven van J. F. King and P. R. Pine<sup>29)</sup> over de adsorptie van thorium B aan thalliumbromide en thalliumjodide onder verschillende omstandigheden, hebben we zonder twijfel weer een uitwisseling met „tegen-ionen” en niet een ware adsorptie. Het goed uitgewasschen thalliumjodide vertoonde immers nog een negatieve lading.

Bij de verdringing van „buiten-ionen” speelt de lading der verdringende ionen (naast de oplosbaarheid en deformatie, zie sub A) een overheerschende rol, bij de verdringing van rooster-ionen door *gelijk-geladen* vreemde ionen schijnt de valentie van ondergeschikte betekenis te zijn (zie sub A).

In het algemeen zal men er dus bij goed uitgewasschen neerslagen rekening mee hebben te houden, dat rooster-ionen nog primair geadsorbeerd kunnen zijn met een aequivalente hoeveelheid vreemde tegen-ionen, en dat deze laatste tegen andere ionen uit de oplossing kunnen uitwisselen.

Zeër duidelijk volgt dit b.v. uit onderzoeken van J. N. Mukherjee en J. K. Basu<sup>30)</sup>. Zij lieten n bariumchloride en n kaliumsulfaat gelijktijdig uit twee buretten bij 25 cm<sup>3</sup> 10 n zoutzuur (of een ander zuur) vloeien. Na 24 uur staan werd gefiltreerd en uitgewasschen, tot het waschwater neutraal was en daarna met 50 cm<sup>3</sup> verzadigde kaliumchloridoplossing geschud. Het extract had een pH van 2.2. Na het uitwasschen bevatte het precipitaat dus waarschijnlijk nog geadsorbeerd zwavelzuur met waterstof als tegen-ion.



Liet men het bariumzout en het sulfaat bij 25 cm<sup>3</sup> n natron vloeien, dan was het extract van het na uitwasschen met kaliumchloride geschudde neerslag alkalisch (pH = 8.0). Hier was dus waarschijnlijk bariumhydroxyde geadsorbeerd.

<sup>25)</sup> Zie ook A. J. Rabinowitsch en D. Th. Wassiliev, Kolloid-Z. 60, 218 (1932).

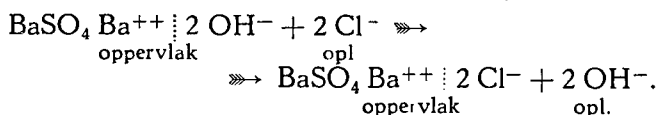
<sup>26)</sup> L. Imre, Z. physik. Chem. A 153, 127 (1931).

<sup>27)</sup> K. Fajans en T. Erdy Gruz, Ibid. A 158, 97 (1931).

<sup>28)</sup> L. Imre, Ibid. A 153, 262 (1931).

<sup>29)</sup> J. F. King en P. R. Pine, J. Phys. Chem. 37, 851 (1933).

<sup>30)</sup> J. N. Mukherjee en J. K. Basu, J. Ind. Chem. Soc. 3, 371 (1926), ook 2, 191 (1925).



#### D. Moleculaire adsorptie.

Zooals reeds vroeger is besproken, zijn de roosterionen van het oppervlak nog min of meer gehydrateerd, zoodat we zelfs van een gehydrateerde en geadsorbeerde rooster-ionenlaag spreken. Het is dus te verwachten, dat een ionogeen neerslag hygroscopisch is, en water uit de atmosfeer aantrekt. Dit is ook zeer algemeen het geval; de hygroscopiciteit van een neerslag neemt toe met toenemend totaal oppervlak (uitwendig en niet-geïsoleerd inwendig oppervlak). In een later hoofdstuk (experimentele toetsing der coprecipitatieregels) zullen we hierop nader ingaan bij een bespreking der eigenschappen van onder verschillende omstandigheden geprecipiteerd calciumoxalaat.

In verband met de moleculaire adsorptie willen we hier ook de onderzoeken van Mej. L. de Brouckère wat uitvoeriger bespreken, ofschoon direct zij opgemerkt, dat noch haar interpretatie van de resultaten, noch haar experimentele werk als zoodanig zijn te aanvaarden. Nadrukkelijk stel ik voorop, dat ik hiermee niets insinueerends bedoel; de Brouckère is reeds enkele jaren met haar onderzoeken bezig en telkens verschijnen nieuwe publicaties met vele experimentele gegevens. Van analytisch-chemisch standpunt is echter niet in te zien, hoe zij volgens verschillende methoden zulke fraaie overeenstemmende resultaten vindt. In het oorspronkelijk onderzoek bereidden A. Pinkus en L. de Brouckère<sup>31)</sup> bariumsulfaat, door een kokende 0.1 n bariumchloride oplossing met zwavelzuur te precipiteeren en met heet water uit te wasschen. Het is al zeer eigenaardig, dat ze hierbij een buitengewoon fijn neerslag kregen; de deeltjes waren kleiner dan 0.1 micron en het totale opp. 84.5 m<sup>2</sup> per g. Wij hebben bariumsulfaatpreparaten op analoge wijze bereid en vonden een oppervlak, waarvan de orde van grootte veel kleiner is, dan de Brouckère aangeeft. Om veranderingen door rekristallisatie te verhinderen, bewaarde de Br. haar preparaat steeds onder alcohol. De alcoholische suspensie werd afgepipeteerd, de alcohol in vacuo verdampt, het residu gewogen en met de elektrolytoplossing geschud. De snelheid van adsorptie hing af van de snelheid van schudden, maar na enkele uren was steeds de evenwichtstoestand bereikt. In de eerste plaats bepaalden ze de adsorptie van zoutzuur, natrium-, lithium- en kaliumchloride en wel verrichtten ze de analyse op verschillende manieren.

*Directe methode a:* Het bariumsulfaat werd na het schudden afgefiltreerd en vlug met een verzadigde oplossing van bariumsulfaat in water gewasschen, tot er geen chloride meer in het filtraat aantoonbaar was. Dan ontsloot ze het precipitaat met natriumcarbonaat en bepaalde het chloride in het filtraat, of potentiometrisch of nephelometrisch. Tegen deze analyse-methode zijn nu vele bezwaren aan te voeren.

1e. De verschillende alkalichloriden in zoutzuur worden slechts weinig door bariumsulfaat geadsorbeerd. Daar nu bovendien volgens de Brouckère bij adsorptie en desorptie het zelfde evenwicht wordt bereikt, is niet in te zien, dat men zelfs bij vlug uitwasschen niet een deel van het geadsorbeerde elektrolyt verwijdt, te meer, daar de behandeling werd doorgevoerd, tot er geen chloride in het filtraat werd gevonden.

2e. Het geadsorbeerde chloride werd na de ontsluiting nephelometrisch bepaald met een nauwkeurigheid van enkele 0.1 procenten. Uit een uitvoerig onderzoek van I. M. Kolthoff en Henry Yutzy<sup>32)</sup> blijkt, dat men ook onder de gunstigste omstandigheden een nauwkeurigheid, die niet grooter dan 2 % is, bereikt, welke nauwkeurigheid zeker niet door de Brouckère werd verkregen, omdat haar suspensies niet voldoende reproduceerbaar waren en bovendien sulfaat bevatten, dat volgens K. en Y. een grooten invloed op den troebelingsgraad heeft.

3e. Potentiometrisch werd het chloride met behulp van een concentratiecel met twee zilverelektroden bepaald. De ééne elektrode was in evenwicht met de te onderzoeken oplossing, de andere met het oplosmiddel, waaraan zooveel chloride werd toegevoegd, tot de E.M.K. van het element nul was. Dat beteekent dan, dat de activiteit der chloor-ionen in de beide halfcellen dezelfde is, maar daar de activiteitscoëfficiënten verschillend zijn, (de eene oplossing bevat na de ontsluiting veel natriumzouten) zijn de absolute chloride-concentraties niet gelijk, wanneer de E.M.K. nul is (conc. = act. f). Bovendien is de nauwkeurigheid van een dergelijke potentiometrische bepaling niet groot.

b. Na het uitwasschen met verzadigde bariumsulfaatoplossing werd met water gedigereerd, waarbij het geadsorbeerde elektrolyt wordt afgegeven. Het chloride in de oplossing werd dan nephelometrisch of potentiometrisch bepaald.

*Indirecte methoden c:* Het geleidingsvermogen der aan bariumsulfaat verzadigde oplossing werd vóór en na de adsorptie gemeten. Vooral in de sterkere oplossingen is de concentratievermindering door de adsorptie zoo gering (in vele gevallen minder dan 0.1 %), dat men nauwelijks nauwkeurige uitkomsten kan verwachten.

d. Het chloride in de oplossing werd vóór en na de adsorptie potentiometrisch getitreerd. Ook hier geldt het sub c genoemde bezwaar.

Het is me dan ook onbegrijpelijk, dat Pinkus en de Brouckère volgens verschillende methoden precies overeenkomende hoeveelheden geadsorbeerd elektrolyt vonden. Zoo werd bij de adsorptie van 0.01 n zoutzuur aan bariumsulfaat minder dan 2 % geadsorbeerd en toch was de volgens de indirecte methode (c) bepaalde hoeveelheid geadsorbeerd zuur binnen relatief 1 % gelijk aan die, welke volgens (a) en (b) werden gevonden.

Ter demonstratie van de bereikte nauwkeurigheid en de geringe adsorptie zij hier een reeks resultaten overgenomen (Tabel 6).

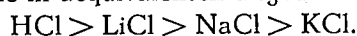
<sup>31)</sup> A. Pinkus en L. de Brouckère, J. chim. phys. 25, 605 (1928).

<sup>32)</sup> I. M. Kolthoff en H. Yutzy, J. Am. Chem. Soc. 55, 1915 (1933).

Tabel 6. Aequivalenten zoutzuur geadsorbeerd door 1 g bariumsulfaat (volgens Pinkus en de Brouckère)

| Concentratie<br>HCl g<br>molec. per l. | Aequivalenten zoutzuur geadsorbeerd per gram |                                                    |                              |                         | Gemiddelde              |
|----------------------------------------|----------------------------------------------|----------------------------------------------------|------------------------------|-------------------------|-------------------------|
|                                        | Ia. direct<br>Cl <sup>-</sup> nephel         | Iib. direct<br>(digeste)<br>Cl <sup>-</sup> nephel | III. Indirect<br>(c)conduct. | IV. Desorptie           |                         |
| 4.957                                  | 3.22 × 10 <sup>-3</sup>                      | 3.17 × 10 <sup>-3</sup>                            |                              |                         | 3.19 × 10 <sup>-3</sup> |
| 2.972                                  | 2.13 × 10 <sup>-3</sup>                      | 2.15 × 10 <sup>-3</sup>                            |                              |                         | 2.14 × 10 <sup>-3</sup> |
| 9.95 × 10 <sup>-1</sup>                | 7.43 × 10 <sup>-4</sup>                      | 7.34 × 10 <sup>-4</sup>                            |                              |                         | 7.38 × 10 <sup>-4</sup> |
| 9.94 × 10 <sup>-2</sup>                | 9.71 × 10 <sup>-5</sup>                      | 9.59 × 10 <sup>-5</sup>                            | 9.73 × 10 <sup>-5</sup>      |                         | 9.68 × 10 <sup>-5</sup> |
| 1.98 × 10 <sup>-2</sup>                |                                              |                                                    | 1.39 × 10 <sup>-5</sup>      |                         | 1.39 × 10 <sup>-5</sup> |
| 9.90 × 10 <sup>-3</sup>                | 1.41 × 10 <sup>-5</sup>                      | 1.42 × 10 <sup>-5</sup>                            | 1.41 × 10 <sup>-5</sup>      |                         | 1.41 × 10 <sup>-5</sup> |
| 1.98 × 10 <sup>-3</sup>                |                                              |                                                    | 3.21 × 10 <sup>-6</sup>      | 2.00 × 10 <sup>-6</sup> | 3.21 × 10 <sup>-6</sup> |
| 1.26 × 10 <sup>-3</sup>                | 1.66 × 10 <sup>-6</sup>                      | 1.62 × 10 <sup>-6</sup>                            | 1.66 × 10 <sup>-6</sup>      |                         | 2.00 × 10 <sup>-6</sup> |
| 8.89 × 10 <sup>-4</sup>                |                                              |                                                    |                              |                         | 1.64 × 10 <sup>-6</sup> |

Uit deze en andere analyses bleek nu, dat tot eindconcentraties van 0.02 tot 0.05 n, de adsorptie van zoutzuur, kalium-, natrium- en lithiumchloride — uitgedrukt in aequivalenten — precies dezelfde was; bij grotere concentraties liepen de waarden uiteen. In de geconcentreerde elektrolytoplossing werd een verzadigingstoestand gevonden, en wel was de orde der adsorptie in aequivalenten uitgedrukt:



Bij de interpretatie hunner resultaten leidden P. en de Br. langs statistischen weg de volgende vergelijking af:

$$x = \frac{cy}{Ax^v + Bcy}$$

waarin x het aantal aequivalenten geadsorbeerd per 1 g voorstelt, c de eindconcentratie, y de activiteitscoëfficiënt (Lewis en Randall); A, v en B zijn constanten, welke waarden uit drie bepalingen bij verschillende concentraties kunnen worden gevonden. (c = 0.0001, 0.001 en 1 n)

$$A = \frac{N}{S} a$$

N is het getal van Avogadro ( $6.06 \times 10^{23}$ ), S is het oppervlak van het adsorbens in cm<sup>2</sup> per g, en a een constante. Verder is

$$B = \frac{4 N \theta}{mnS}$$

θ is het oppervlak, door 1 molecuul geadsorbeerd elektrolyt ingenomen, m en w worden gevonden uit de betrekking:

$$A_m B_n = m A^{n-} + n B^{m+}.$$

(bij BaSO<sub>4</sub> is m = n = 1).

Dat men met behulp van de uit 3 onafhankelijke metingen gevonden constanten de adsorptie over het

groote concentratietraject kan berekenen, is natuurlijk geen bewijs, dat de verschillende constanten in de vergelijking de beteekenis hebben, die P. en de Br. eraan toeschrijven. Zij leidden nu af, dat in den verzadigingstoestand het elektrolyt in een monomoleculaire laag was geadsorbeerd. Daar het zoutzuurmolecuul minder plaats inneemt dan lithiumchloride en het laatste weer minder dan natriumchloride enz., vindt men dus, dat in den verzadigingstoestand de volgorde der adsorptie is  $\text{H}^+ > \text{Li}^+ > \text{Na}^+ > \text{K}^+$ .

Ze berekenen verder, dat:

$$\theta_{\text{HCl}} = 0.78 \times 10^{-16} \text{ cm}^2$$

$$\theta_{\text{LiCl}} = 10.31 \times 10^{-16} \text{ „}$$

$$\theta_{\text{NaCl}} = 17.07 \times 10^{-16} \text{ „}$$

$$\theta_{\text{KCl}} = 23.21 \times 10^{-16} \text{ „}$$

Hieruit werd weer de afmeting der geadsorbeerde moleculen afgeleid. In het onderstaande lijstje geef ik tevens ter vergelijking de doorsnede der moleculen in een kristal (V. M. Goldschmidt).

| Afmeting | geadsorbeerd<br>(P. en de Br.)   | in kristal                                                   |
|----------|----------------------------------|--------------------------------------------------------------|
| HCl      | $0.50 \times 10^{-8} \text{ cm}$ | (H <sup>+</sup> = 0 ; Cl <sup>-</sup> = 1.81 ; = 1.81)       |
| LiCl     | $1.81 \times 10^{-8} \text{ „}$  | ((Li <sup>+</sup> = 0.78) + (Cl <sup>-</sup> = 1.81) = 2.59) |
| NaCl     | $2.33 \times 10^{-8} \text{ „}$  | (Na <sup>+</sup> = 0.98) + (Cl <sup>-</sup> = 1.81) = 2.79   |
| KCl      | $2.71 \times 10^{-8} \text{ „}$  | (K <sup>+</sup> = 1.33) + (Cl <sup>-</sup> = 1.81) = 3.14    |

Tegen de genoemde conclusies zijn o.a. de volgende bezwaren aan te voeren:

1) Wanneer alle barium- en sulfaat-ionen aan het oppervlak met een monomoleculaire laag van het elektrolyt zijn bedekt, is nog niet in te zien, dat de adsorptie in aequivalenten uitgedrukt, niet voor de verschillende elektrolyten dezelfde is. P. en de Br. nemen stilzwijgend aan, dat het geadsorbeerde elektrolyt het oppervlak in een homogene laag bedekt, en een geadsorbeerd kation dus niet steeds aan een sulfaat ion en een geadsorbeerd anion niet aan een barium-ion in het oppervlak vastzit. Bij de adsorptie van lithiumchloride moet men dus b.v. aannemen, dat in den verzadigingstoestand af en toe een lithium-ion op een barium-ion, en een chloride-ion op een sulfaat-ion zal zitten. Slechts op deze manier kan alle ruimte door het geadsorbeerde elektrolyt in beslag worden genomen. Het is moeilijk, zich met een dergelijke voorstelling te vereenigen. Ook zelfs als men aanneemt, dat de adsorptie niet ionogeen, doch moleculair is.

2) Dat de waterstof-ionen inderdaad als protonen worden geadsorbeerd, is moeilijk aan te nemen. Ook de veronderstelling, dat het zoutzuur als dipool wordt geadsorbeerd, schijnt niet gerechtvaardigd te zijn, wanneer men het sterk zure karakter van HCl in water in aanmerking neemt. Wordt het zuur echter ionogeen geadsorbeerd (wat P. en de Br. ook aannemen), dan zal het H<sub>3</sub>O-ion intact blijven en als zoodanig worden geadsorbeerd. Maar het H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> heeft ongeveer dezelfde afmeting als K<sup>+</sup>, zoodat nu weer niet is in te zien, dat in den verzadigingstoestand het zoutzuur zooveel sterker wordt geadsorbeerd dan de alkalichloriden.

In een volgende mededeeling bestudeerde de Brouckère<sup>33)</sup> de adsorptie der chloriden van nikkel, koper, cadmium, lood, mercuri en lanthanum in concentraties tusschen  $5 \times 10^{-5}$  molair en in ver-

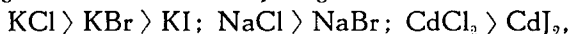
<sup>33)</sup> L. de Brouckère, J. chim. phys. 26, 250 (1929).

zadigde oplossingen. In de verdunde oplossingen werden Ni, Cu en La ongeveer voor hetzelfde bedrag geabsorbeerd als de alkalichloriden, maar bij grotere concentraties veel minder. Hieruit zou men dus afleiden, dat er in verdunde oplossing geen verschil bestaat tusschen de valentie van het te adsorbeeren ion en de adsorptie (zie Sub A in hoofdstuk IIa). In zeer verdunde oplossingen gedraagt cadmiumchloride zich als de genoemde metaalchloriden, maar in 0.001 n oplossingen is de adsorptie van het eerste veel groter en in 0.01 n oplossing is de verzadigingstoestand reeds bereikt.

Loodchloride wordt in verdunde oplossing ook veel sterker geadsorbeerd dan de andere metaalchloriden; de verzadigingstoestand wordt hier echter niet bereikt ten gevolge van de geringe oplosbaarheid. Daarom werd de verzadigingswaarde graphisch door de Br. geëxtrapoleerd. Evenwel zij hier opgemerkt, dat we in het geval van loodchloride zeker niet met een aequivalente adsorptie van lood- en chloor-ionen te doen hebben. Het lood wisselt tegen barium in het oppervlak uit, zoodat er meer lood dan chloor uit de oplossing moet verdwijnen. Zelfs is het zeker, dat het lood bij het plaats vindende rekristallisatieproces van het zeer fijn verdeelde bariumsulfaat in het inwendige van het rooster terecht zal komen. De Brouckère extrapoleerde de waarden der adsorptie in den verzadigingstoestand van het oppervlak, en berekende daaruit weer de doorsnede der geadsorbeerde moleculen:  $\text{NiCl}_2 = 8.34 \times 10^{-8}$ ;  $\text{CuCl}_2 = 8.85 \times 10^{-8}$ ;  $\text{CdCl}_2 = 10.76 \times 10^{-8}$  cm;  $\text{LaCl}_3 = 11.6 \times 10^{-8}$ ;  $\text{HgCl}_2 = 13.4 \times 10^{-8}$  cm.

In tegenstelling met de waarden, bij de alkalichloriden gevonden, zijn de hier gegeven cijfers veel groter, dan die welke men volgens Goldschmidt of Linus Pauling in het kristal berekent. Hieruit zou dan volgen, dat de ionen van de geadsorbeerde moleculen lang zoo „star” niet zijn als in den kristaltoestand. Evenwel hecht ik, gezien de verschillende onzekerheden in de analyses en de veel te hoog geschatte grootte van het oppervlak van het bariumsulfaat, niet veel beteekenis aan de cijfers.

Tot nu toe zijn er verschillende kationen in den vorm van chloriden vergeleken. Ook heeft de Brouckère <sup>34)</sup> het gedrag van enkele anionen onderling vergeleken. In den verzadigingstoestand werd de volgende orde der adsorptie gevonden:



met afnemende grootte der ionen dus weer grotere adsorptie. In verdunde oplossingen vertoonden de verschillende alkalichloriden dezelfde adsorptie; bij de anionen wordt echter gevonden  $\text{KJ} > \text{KBr} > \text{KCl}$ , hier dus de omgekeerde orde van die in den verzadigingstoestand. De adsorbeerbaarheid neemt toe met toenemend atoomgewicht van het halogeen. De Brouckère concludeert uit haar proeven, dat in alle gevallen de adsorptie van anionen primair is, en dat de kationen dan mee naar het oppervlak worden getrokken (secundaire adsorptie). Na de uiteenzettingen in dit hoofdstuk gegeven, behoeven we hier niet nader toe te lichten, waarom we ons met deze conclusie niet kunnen vereenigen.

$\text{KJ}_3$  wordt volgens de Brouckère <sup>35)</sup> uit verdunde oplossingen veel sterker geadsorbeerd dan  $\text{KJ}$ , maar

bij hogere concentraties wordt dezelfde verzadigingswaarde gevonden. Dit beteekent dan volgens de Br., dat het  $\text{J}_3^-$  eenzelfde oppervlak inneemt als  $\text{J}^-$ . Daarom veronderstelt ze, dat het trijood-ion een soort beker vormt, het jood-ion is primair geadsorbeerd en loodrecht op het laatste hecht zich  $\text{J}_2$ .

De invloed der temperatuur is door de Brouckère <sup>36)</sup> bestudeerd bij 0°, 60° en 80° met kaliumchloride, kaliumjodide en koperchloride als adsorbaten in verschillende concentraties. In de verdunde oplossingen neemt de adsorptie met de temperatuur toe, maar de verzadigingswaarden, welke in geconcentreerde oplossingen worden gevonden, zijn bij alle temperaturen dezelfde.

Uitvoerig heeft de Brouckère <sup>37)</sup> de adsorptie van ferrichloride aan bariumsulfaat onderzocht, waarbij zowel de adsorptie van ferri als van chloride werd bepaald. Uit waterige oplossing werd in aequivalenten veel meer ferri dan chloride geadsorbeerd (micellen van kolloïd ijzeroxydhydraat). Zooals te verwachten is, benadert de verhouding van aequivalenten ferri tot chloride geadsorbeerd de waarde 1, bij aanwezigheid van zoutzuur, bij grotere zuurconcentraties wordt ze zelfs kleiner, omdat het zuur dan het ferrichloride verdringt. De Brouckère concludeert echter, dat uit sterker zure oplossing het complexe zuur  $\text{H}_4\text{Fe}_2\text{Cl}_{10}$  wordt geadsorbeerd, omdat de verhouding van geadsorbeerd ferri tot chloride bij grotere zoutzuurconcentraties de waarde 0.6 bereikt. Deze gevolgtrekking wordt zeker door hare experimenteele resultaten niet gerechtvaardigd. Zij vindt ook andere resultaten, welke niet gemakkelijk zijn te interpreteren. Zoo leidt men b.v. uit gegevens in de tabellen af, dat bij de adsorptie uit 1 n ferrichloride-oplossing, de verhouding van geadsorbeerd ferri tot chloride gelijk is aan 9.83. Ofschoon ferrichloride zeer sterk is gehydrolyseerd, heeft toevoeging van 0.01 n zoutzuur, (hetwelk den hydrolysegraad nauwelijks kan veranderen), een enormen invloed; de genoemde verhouding vermindert dan van 9.83 tot 1.82!

Mlle de Brouckère spreekt zich er niet over uit, hoe ze zich de adsorptie der verschillende elektrolyten voorstelt. Bij een discussie van de adsorptie van anionen denkt ze, dat de laatste primair worden geadsorbeerd, en de kationen secundair mee naar het oppervlak worden getrokken, dus een ionogene adsorptie. Uit een studie over de verdringing van geabsorbeerd water door elektrolyten <sup>38)</sup> zou men echter concludeeren, dat de geadsorbeerde elektrolyten in ongedissocieerden toestand als di- of multipolen worden vastgelegd. De Brouckère bepaalde n.l. de hoeveelheden water en kaliumchloride, welke door bariumsulfaat uit water en kaliumchloride-oplossingen (concentraties tusschen  $10^{-4}$  en 3 molair) bij 25° en 60° worden geadsorbeerd. Het geadsorbeerde water werd in de verschillende gevallen op de volgende manier bepaald. Na vlug uitwasschen met verzadigde bariumsulfaatoplossing werd het precipitaat bij 100° gedroogd; hierbij blijft al het geadsorbeerde water aan het oppervlak. Eerst, wanneer men tot 250° verhit, wordt het geadsorbeerde water afgegeven; veel sneller geschiedt dit bij 300°. Uit het gewichtsverlies kan men de hoeveelheid geadsorbeerd water vinden.

<sup>34)</sup> L. de Brouckère, J. chim. phys. 27, 543 (1930).

<sup>35)</sup> L. de Brouckère, Bull. soc. chim. Belg. 39, 174 (1930).

<sup>36)</sup> L. de Brouckère, J. Bull. acad. roy. Belg. 17, 1249 (1931).

<sup>37)</sup> L. de Brouckère, Bull. soc. chim. Belg. 38, 409 (1929).

<sup>38)</sup> L. de Brouckère, Bull. soc. chim. Belg. 41, 40 (1932).

Deze analysemethode gaf echter zeer onzekere resultaten, wanneer het grootste deel van het geadsorbeerde water door kaliumchloride was verdrongen. In dergelijke gevallen vond ze de hoeveelheid geadsorbeerd water meer op een directe manier, door het bij 300° afgegeven gas in watervrijen alkohol te leiden, en het Crismergetal<sup>39)</sup> van het laatste te bepalen. Zoo vond ze b.v. dat 1 g bariumsulfaat, dat een oppervlak van 84.5 m<sup>2</sup> per g had, uit water 10 mg H<sub>2</sub>O adsorbeerde. Indien het water in een monomoleculaire laag was vastgelegd, zou dit bedrag met een afmeting van  $2.22 \times 10^{-8}$  cm per geadsorbeerd water molecuul corresponderen. Een zelfde waarde werd ook bij 80° gevonden. De Brouckère concludeert daarom, dat het water in een monomoleculaire laag wordt vastgelegd. In verdunde kaliumchloride-oplossingen blijft de water-adsorptie praktisch onveranderd, in meer geconcentreerde oplossingen neemt ze af, om ten slotte gelijk nul te worden, wanneer het oppervlak met kaliumchloride is verzadigd. Bij hogere temperaturen gaat deze verdringing gemakkelijker dan bij kamertemperatuur. Verder leidde de Br. uit haar resultaten af, dat onder alle omstandigheden (concentratie en temperatuur) het oppervlak S van bariumsulfaat met een monomoleculaire laag is bedekt:

$$S = S_{H_2O} + S_{KCl}$$

$S_{H_2O}$  = oppervlak door geadsorbeerd water ingenomen  
 $S_{KCl}$  = " " " kaliumchloride ingenomen

In water bestaat de monomoleculaire laag uit H<sub>2</sub>O, in zeer geconcentreerde kaliumchlorideoplossingen uit KCl, terwijl in de tusschen gelegen gevallen de laag is samengesteld uit H<sub>2</sub>O en KCl. Deze uitkomst is zeer verrassend en dient nader geverifieerd te worden. Wij zijn juist bezig met een studie van de verwijdering van geadsorbeerd en geoccludeerd water uit bariumsulfaat (met Wm Mac Nevin), mede in verband met een onderzoek van de verandering van het totale oppervlak van het neerslag bij verhitten op verschillende temperaturen. Wij hebben tot nu toe de resultaten van de Brouckère nog niet bevestigd gevonden; evenwel zien we van een meer kritische bespreking van haar werk af, tot we meer definitieve resultaten in ons onderzoek hebben verkregen.

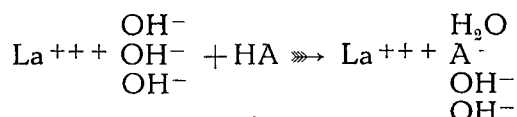
#### E. „Geactiveerde” adsorptie.

We hebben reeds gezien, dat ionogene neerslagen dipolen van oplosmiddel (water b.v.) adsorberen. Ook opgeloste stoffen kunnen moleculair worden geadsorbeerd. Zoo worden ammonia en verschillende polaire organische niet-elektrolyten sterk door zilverchloride, en waarschijnlijk ook door de andere zilverhalogeniden, geadsorbeerd. Ook oxydhydraten oefenen een sterk adsorberende werking ten opzichte van niet-elektrolyten (b.v. water, alkohol) uit. Wanneer wij nu een oxydhydraat met de oplossing van een zwak zuur schudden, kunnen zich 2 gevallen voordoen:

1e. het zuur wordt moleculair vastgelegd;

2e. er vindt een dissociatie aan het oppervlak plaats, waarbij het zwakke zuur wordt gedwongen

zijn proton aan het hydroxyl-ion in het oppervlak af te staan, b.v.:



Dit geval willen we *geactiveerde* adsorptie noemen, en komt inderdaad bij lanthaniumhydroxyde voor. Deze sterke base is zoo weinig in water oplosbaar, dat de verzadigde oplossing slechts een pH van ongeveer 9 heeft, zoodat een indicator als thymolphthaleïne de oplossing niet kleurt. Voegen we echter bij een suspensie van de base een weinig thymolphthaleïne, dan wordt ze donkerblauw gekleurd. Na het afzetten zijn de deeltjes donkerblauw gekleurd, terwijl de oplossing kleurloos is<sup>40)</sup>. Hier hebben we dus een sprekend voorbeeld van het geval, dat de indicator aan het oppervlak in gedissocieerden toestand is geadsorbeerd, terwijl hij in de oplossing praktisch geheel in ongedissocieerden toestand aanwezig is. We zijn juist begonnen deze „moleculaire” en „geactiveerde” aan oxydhydraten in verschillende oplossingen uitvoeriger te bestudeeren, ook met het doel om een indruk te krijgen van het basisch karakter in den vasten toestand. Het verschil in basisch karakter van oxyden en hydroxyden zal aan een verschil in deformatie van het zuurstof-ion moeten worden toegeschreven. Vergelijken we b.v. het lanthaniumhydroxyde met aluminiumhydroxyde, dan zal het zuurstof- of hydroxyl-ion in het eerste veel minder gedeformeerd zijn dan in het laatste. Het aluminium-ion is toch veel kleiner dan het gelijkwaardige lanthanium-ion en zal dus veel sterker deformerend werken. Tengevolge daarvan zal het vaste lanthaniumhydroxyde een veel sterker basisch karakter hebben dan aluminiumhydroxyde, en dus zullen we bij het eerste een overwegende geactiveerde, en bij het laatste een meer uitgesproken moleculaire adsorptie mogen verwachten. Wanneer de deformatie buitengewoon groot is, zal het hydroxyl-ion zelfs de neiging hebben, het proton af te splitsen, zoodat het oxydhydraat zich niet langer als een base, doch als een zuur zal gedragen. De amphotere oxydhydraten nemen tusschen beide extreme gevallen een tusschenplaats in. Uit een voorloopig onderzoek van G. F. Hüttig en W. Neuschul<sup>41)</sup> blijkt, dat de volgende oxyden:

BeO, MgO, ZnO, PbO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZrO<sub>2</sub> en ThO<sub>2</sub> een uitgesproken basisch karakter hebben, daarentegen SiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>, SnO<sub>2</sub>, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, MoO<sub>3</sub>, WO<sub>3</sub>, UO<sub>3</sub> een zuur karakter vertoonen bij de adsorptie van zure en basische kleurstoffen. In sommige gevallen (b.v. Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) zullen de eigenschappen sterk afhankelijk zijn van den aggregatie-toestand van het oxyde (amorf, of verschillende kristallijne modificaties). Uit enkele voorloopige proeven met alkaloiden bleek ons, dat ook hier zoowel een moleculaire adsorptie van indicator-zuren als een geringe geactiveerde adsorptie kan optreden.

Zeer overtuigend is het bestaan van beide soorten adsorptie aan de grenslaag gas-vast door J. H. de

<sup>40)</sup> I. M. Kolthoff en Ruth Elmquist, J. Am. Chem. Soc. 53, 1230 (1931).

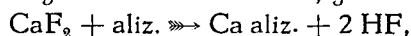
<sup>41)</sup> G. F. Hüttig en W. Neuschul, Z. anorg. allgem. Chem. 198, 219 (1931).

<sup>39)</sup> L. Crismer, Bull. soc. chim. 18, 18 (1904).

Boer<sup>42)</sup> aangetoond. Bij zijn fraaie onderzoekingen bereidde de Boer door sublimatie in vacuo dunne lagen van aardalkalihalogeniden met een groot inwendig oppervlak. Hij onderzocht nu o.a. de adsorptie van alizarinedamp aan calciumfluoride, strontiumfluoride en bariumchloride<sup>43)</sup>, waarbij bleek, dat de kleurstof in twee toestanden kan worden vastgelegd:

a) Bij temperaturen beneden 300° heeft een moleculaire adsorptie plaats. Het absorbens wordt door de geadsorbeerde kleurstof roodbruin gekleurd, terwijl de geadsorbeerde kleurstof door uittrekken met amylalkohol volledig kan worden verwijderd.

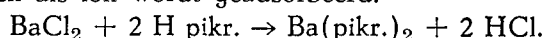
b) Wanneer tot 400° werd verhit, veranderde de kleur van het geadsorbeerde alizarine van roodbruin naar fraai rood. De kleurstof was nu in den ionogenen vorm, dus in geactiveerden toestand, geadsorbeerd:



waarbij een aequivalente hoeveelheid fluoorwaterstofzuur werd afgesplitst. Het geadsorbeerde alizarine kon nu niet meer door extractie met amylalkohol worden verwijderd, doch alleen door behandeling met zoutzuur, waardoor de adsorptieverbinding werd ontleed. Met behulp van deze analyse-methode (extractie met amylalkohol en daarna met zoutzuur) en ook door bepaling van de hoeveelheid halogeenwaterstof bij de „reactie” aan het oppervlak gevormd, bleek het de Boer, dat ook bij lagere temperaturen (zelfs bij 100°) steeds een deel van het alizarine in den geactiveerden toestand was geadsorbeerd. Bij verhooging van de temperatuur nam de geactiveerde adsorptie ten koste van de moleculaire adsorptie toe. Bij de interpretatie van dit gedrag moeten we bedenken, dat het gehele oppervlak der zoutlaagjes zeker niet uniform was; waarschijnlijk bevatte het een groot aantal actieve plaatsen van verschillende activiteit. Op de plaatsen met de grootste activiteit kan reeds bij lage temperaturen een geactiveerde adsorptie optreden, bij temperatuurverhoging kan deze ook op plaatsen met geringere activiteit plaats hebben, tot tenslotte het gehele oppervlak met alizarinaat is bedekt.

Uit een studie van de absorptiespectra bleek het de Boer ook, dat het spectrum van aan het oppervlak geïoniseerd alizarine dat van alizarinaat in water benadert. Een nauwkeurige overeenstemming kan niet worden verwacht, daar de aardalkalionen in het adsorbens het geadsorbeerde alizarinaat deformeeren ( $\text{Ca}^{++} > \text{Sr}^{++} > \text{Ba}^{++}$ ).

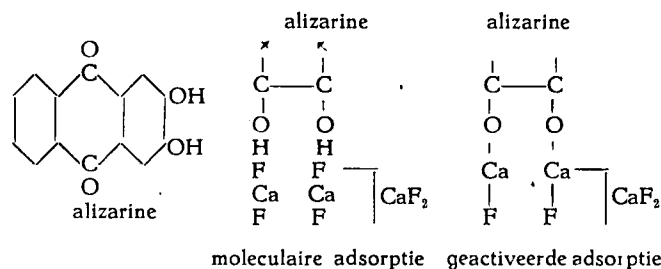
In een latere studie onderzocht J. H. de Boer<sup>44)</sup> de adsorptie van pikrinezuur, p. nitrophenol en enkele oxyanthrachinonen aan in vacuum gesublimeerde zoutlagen. ( $\text{CaF}_2$ ,  $\text{BaCl}_2$ ). Het pikrinezuur is reeds een zoo sterk zuur, dat het onder alle omstandigheden als ion wordt geadsorbeerd.



Het p. nitrophenol daarentegen is een zeer zwak zuur, en wordt door de genoemde zouten alleen moleculair geadsorbeerd. Toch heeft het geadsorbeerde p. nitrophenol een gele kleur (het ion is geel, de ongedissocieerde verbinding kleurloos), omdat het

proton in de OH-groep zich reeds naar het fluoorion in het calciumfluoride richt. o.Nitrophenol wordt ongeveer twee maal sterker geadsorbeerd dan p. nitrophenol, doch evenals het laatste weer moleculair.<sup>45)</sup> Het is echter zeer goed mogelijk, dat het o.nitrophenol in een meer dan één-moleculaire laag wordt vastgelegd.<sup>46)</sup>

De moleculaire adsorptie van alizarine aan calciumfluoride en bariumchloride kunnen we ons volgens de Boer zoo voorstellen, dat het molecuul zich met de positieve kant van zijn dipool, dus met de twee OH groepen, naar het fluoor- of chloorion richt. Daardoor ondergaat het zuurstofion in de OH groep wel een verdere deformatie, maar het proton blijft nog in het alizarine-molecuul. Bij de geactiveerde adsorptie verbindt het proton zich met het fluoor- of chloorion, welke volgens Brönstedt's definitie<sup>47)</sup> als basen zijn te beschouwen; hierbij splitst zich dan ongedissocieerd HF of HCl af en het alizarine blijft als ion aan het kation van het adsorbens plakken.



In deze gevallen wordt de soort adsorptie dus primair bepaald door de dissociatie-energie van het geadsorbeerde zuur en die van het HF resp. HCl, dus ook door de absolute sterkte van de zuren volgens de opvattingen van Brönsted. Is het adsorbaat een sterk zuur, zoals pikrinezuur, dan dringt het zijn proton aan Cl- of F- op, en het wordt als ion geadsorbeerd, waarbij een aequivalente hoeveelheid HCl of HF wordt gevormd. Is het adsorbaat een veel zwakker zuur, dan HCl of HF, zoals p. nitrophenol, dan kan er slechts moleculaire adsorptie optreden,<sup>48)</sup> omdat de dissociatie-energie van het geadsorbeerde zuur veel grooter is dan die der halogeen-waterstoffen. In het geval van alizarine moet de dissociatie-energie van dezelfde orde van grootte zijn als van HF en HCl, (we verwaarlozen hierbij de polarisatie van het alizarinaat of halogeenion in het adsorbens), bij lagere temperatuur is de dissociatie-energie van het alizarine grooter dan van de halogeenwaterstoffen (moleculaire adsorptie), bij hogere temperaturen is het geval omgekeerd (geactiveerde adsorptie). Bij een nadere bestudeering van het probleem zullen de opvattingen van Brönsted zeer bevruchtend werken.

In wezen is de adsorptie, zoals ze door de Boer is bestudeerd, vergelijkbaar met die van zwakke zuren aan oxyhydraten. Volgens de methode van de Boer wordt de interpretatie echter veel eenvoudiger, omdat adsorbaat en adsorbens de eenige twee fasen vormen. Bij onze onderzoekingen over de adsorptie van zwakke zuren uit oplossingen aan oxyhydraten is het geval gecompliceerder omdat we hier zoowel de ad-

<sup>42)</sup> Over de adsorptie van jodium aan dunne gesublimeerde calciumfluoridelagen zie J. H. de Boer, Z. physik. Chem. B 13, 134; 14, 149 163, 457 (1931), 15, 300, J. H. de Boer en J. F. H. Custers ibid. 21, 208 (1933), 17, 161 (1932), 20, 11 (1933).

<sup>43)</sup> J. H. de Boer, Z. physik. Chem. B 14, 457 (1931); 16, 397 (1932).

<sup>44)</sup> J. H. de Boer, Z. physik. Chem. B 16, 397 (1932).

<sup>45)</sup> J. H. de Boer, Z. physik. Chem. B 17, 161 (1932).

<sup>46)</sup> J. H. de Boer, Z. physik. Chem. B 20, 11 (1933).

<sup>47)</sup> Vergelijk I. M. Kolthoff, Chem. Weekblad 28, 110 (1931).

<sup>48)</sup> Over de adsorptie der moleculen in den aangeslagen toestand en het verband tusschen de lichtabsorptie en adsorptie-energie zie J. H. de Boer, Z. physik. Chem. B. 18, 49 (1933).

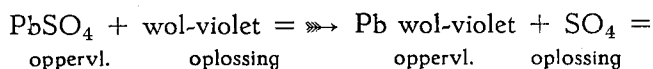
sorptie van het oplosmiddel als die van opgeloste componenten in aanmerking hebben te nemen, terwijl bovendien de dissociatie-constante van zuren in polaire oplosmiddelen geen ware maatstaf is van de absolute sterkte der zuren.

Toch is het mogelijk, de omstandigheden, waaronder de Boer werkte, te benaderen, door de adsorptie in apolaire oplosmiddelen (petroleumaether, benzeen) te bestudeeren, waarin ook de oplosbaarheid der oxyden is te verwaarlozen. Over het resultaat dezer onderzoekingen, welke eerst kort geleden zijn aangevangen, zal later worden bericht.

### Samenvatting.

1. Aan ionogene neerslagen onderscheiden we de volgende soorten adsorptie:

a. *Uitwisselingsadsorptie aan chemisch zuivere ionogene neerslagen.* Adsorptie van een elektrolyt, dat geen ion met het rooster gemeen heeft. Hierbij verdringt een vreemd ion een gelijk geladen roosterion van het oppervlak:



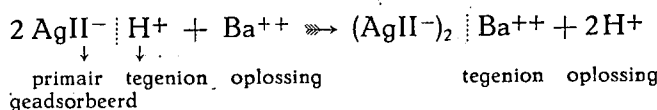
Een dergelijke uitwisselings-adsorptie kan aan actieve plaatsen alleen (calcium-oxalaat met jodaat-, hydroxyl- of barium-ionen) of aan het geheele oppervlak (lood-, resp. bariumsulfaat met ponceau-rood, resp. wol-violet etc.) optreden. Als gevolg van de uitwisselings-adsorptie vinden we, dat de verzadigde oplossing van een ionogeen precipitaat in een vreemde elektrolytoplossing een overmaat van de uitgewisselde roosterionen bevat. Het verschil in concentratie tusschen roosterkationen en roosteranionen neemt toe met de hoeveelheid en fijnheidstoestand van het neerslag.

b. *Adsorptie van een zout, dat een ion met het rooster gemeen heeft.* Hier onderscheiden we weer:

1. *Ware adsorptie.* Het roosterion wordt primair geadsorbeerd en het vreemde ion wordt mee naar het oppervlak getrokken. Deze adsorptie treedt alleen aan actieve plaatsen op.

2. *Verdringende adsorptie.* Het vreemde ion verdringt een roosterion met dezelfde soort lading aan het oppervlak. Daarbij wordt de oplossing oververzadigd aan het neerslag en er heeft een precipitatie van het laatste plaats. Het roosterion, dat oorspronkelijk met het vreemde ion als opgelost zout aanwezig was, wordt dus niet geadsorbeerd, doch verdwijnt door precipitatie. Het resultaat is, dat een aequivalente hoeveelheid vreemde ionen en roosterionen uit de oplossing worden verwijderd; de eersten echter door adsorptie, de laatsten secundair (als gevolg der verdringing) door precipitatie.

c. *Uitwisselingsadsorptie aan niet-zuivere neerslagen.* Hier wordt een vreemd ion, dat als tegenion in de grenslaag was geadsorbeerd, door een ion uit de oplossing verdrongen. (Niet aequivalente adsorptie van kation en anion van het opgeloste zout). Uit de onderzoekingen van Verwey en Kruyt blijkt b.v., dat de deeltjes van een scherp gedialyseerd negatief geladen zilverjodide-sol nog een vrij groote hoeveelheid geadsorbeerd joodwaterstof bevatten.



Het is zeer twijfelachtig, of men door grondig uitwasschen van neerslagen werkelijk z.n. „Aequivalent Körper” verkrijgt. In vele gevallen zal men dan ook de adsorptie van sporen radioactieve ionen (Fajans, Hahn, Irme) aan een uitwisseling met tegenionen moeten toeschrijven.

d. *Moleculaire adsorptie.* Ongedissocieerde verbindingen, zooals water, alcohol, zwakke zuren en basen etc. kunnen als zoodanig worden geadsorbeerd. In verband met dit geval zijn de onderzoekingen van Mlle. de Brouckère besproken.

e. *Geactiveerde adsorptie.* Zwakke zuren kunnen aan oxyhydraten op 2 manieren worden geadsorbeerd:

1. moleculair (zie sub d.),

2. geactiveerd, waarbij het geadsorbeerde zuur zijn proton aan het hydroxylion in het oppervlak afstaat, en dus zelf in de grenslaag wordt geïoniseerd. Vergelijkbaar hiermee is de moleculaire en ionogene adsorptie welke door de Boer is bestudeerd aan gesublimeerde zoutlaagjes van alkalihalogeniden met alizarine, pikrinezuur, nitrophenolen e.d.

2. Wol-violet wordt aan loodsulfaat in een monomoleculaire laag geadsorbeerd, en wel ongeveer per molecuul loodsulfaat in het oppervlak 1 wol-violet-ion. Bij aanwezigheid van een overmaat loodionen in de oplossing wordt de verzadigingstoestand van het oppervlak bij een kleinere, bij aanwezigheid van een overmaat sulfaationen bij een grotere kleurstofconcentratie in de oplossing gevonden dan bij adsorptie van wol-violet uit zuiver water. Het kleurstofion verdringt het sulfaat van het oppervlak (zie sub 1a, en 1b2).

3. Aangenomen is, dat elk ionogeen neerslag een laag gehydrateerde roosterionen aan het oppervlak heeft geadsorbeerd, in welke laag de uitwisselings-adsorptie van roosterionen tegen vreemde ionen plaats vindt. Indien het geadsorbeerde ion in het rooster past, kan het uit de gehydrateerde laag in het oppervlak en zelfs — ofschoon na zeer langen tijd — in het inwendige van het rooster komen (vergelijk met het volgende hoofdstuk).

4. Geadsorbeerde kleurstoffen vertragen de kristallisationsnelheid van loodsulfaat, wat met behulp van de radioactieve methode kon worden aangetoond.

5. De conclusie van Paneth en Vorwerk, dat loodnitraat bij kleine concentraties in de oplossing, in een monomoleculaire laag aan loodsulfaat wordt geadsorbeerd, is onjuist. In werkelijkheid konden we noch een adsorptie van loodnitraat, noch van natriumsulfaat aan loodsulfaat aantoonen. Waarschijnlijk treedt deze adsorptie slechts aan actieve plaatsen op. Onze preparaten, zoowel als die van Paneth, hadden echter een verwaarloosbaar klein actief oppervlak.

Uit recente onderzoekingen in ons laboratorium bleek, dat ook versch gevormde neerslagen van loodsulfaat, welke praktisch gesproken geheel uit oppervlak bestonden, geen neiging vertoonden om loodnitraat of natriumsulfaat te adsorberen.

Minneapolis, School of Chemistry, University of Minnesota.

381.12:66(492)

## HET CHEMISCHE GEDEELTE VAN DE XXXe JAARBEURS TE UTRECHT.

Van 13 tot 22 Maart is de XXXe Jaarbeurs te Utrecht gehouden. Het bezoek is belangrijk grooter geweest dan tijdens de Voorjaarbeurs van het vorige jaar. Ook de deelneming was weder bijzonder groot, zoodat alle beschikbare stands in het vaste gebouw bezet waren en er bovendien in de aparte gebouwen op het Vreeburg veel firma's waren ondergebracht.

De afdeling Zwitserland en de Fordfabrieken beschikten over eigen gebouwen en de afdeling Bouwmaterialen in het vaste gebouw was zoo uitgebreid, dat ook hiervoor een speciaal gebouw was opgericht.

Wat het chemisch gedeelte betreft, dit was niet zoo uitgebreid als andere jaren het geval was en de meeste aanwezige firma's exposeerden met ongeveer dezelfde artikelen als vorig jaar. Bijzondere dingen waren er nagenoeg niet.

Hieronder volgt een beschrijving der verschillende belangrijkste stands.

In de beneden-hall van het vaste gebouw trok het eerst de aandacht de stand van de N.V. Philips' Gloeilampenfabriek te Eindhoven. In hoofdzaak betrof deze stand de nieuwe „Philora“-natriumlampen, die zulk een groot succes hebben behaald bij de moderne wegverlichting. De „Philora“-lamp is een gasontladingslamp, waarin dus het licht niet wordt voortgebracht door een gloeienden wolframdraad, doch door een elektrische ontlading van lage spanning, die de in de lamp aanwezige natriumdamp tot uitstraling brengt. Het licht is van een zoodanige helderheid, dat, bij gebruik voor wegenverlichting, de autolichten gedoofd kunnen worden en er dus geen verblinding kan optreden. Ook voor verlichting van fabrieks- en stationsgebouwen en overkappingen is zij zeer geschikt. Voor wegenverlichting verdienen de 100 Watt-lampen de voorkeur.

Zooals de naam reeds aanduidt, is het licht geel. Kleuren zijn bij deze belichting niet meer te onderscheiden.

Uit de in den stand hangende foto's bleek, welke belangrijke toepassingen deze lampen reeds gevonden hebben, o.a. in de nieuwe Scheldetunnel te Antwerpen en op verschillende groote verkeerswegen in binnen- en buitenland.

Verder exposeerde de firma Philips nog de reeds bekende „Bi-Arlita“- en „Spiralta“-lampen, met dubbel gesignaliseerden gloeidraad, waarbij de lichtsterkte wordt uitgedrukt in „decalumen“ in plaats van vroeger „kaars“. Verder zijn nog te noemen de „Ultrasol“-lampen en de „Metallix“-apparaten, Röntgen-apparaten voor het onderzoek van lasschen enz.

Een nieuwe toepassing van het „Philit“ is de bekleeding van waschtafels, deurknoppen, etc. De hoofdvertegenwoordiging van dit artikel berust bij de firma Bertram te Amsterdam.

Bijna de geheele benedenverdieping van het vaste gebouw is wederom ingenomen door stands betrekking hebbende op bouwmaterialen. Verschillende fabrikaten, zooals tegels, beton en dakpannen, stonden er in soms zeer mooi uitgevoerde stands tentoongesteld.

Een der vaste deelnemers op de Jaarbeurs bleek weder „Ceta-Bever“ te Beverwijk te zijn met haar bekende producten als „Velpon D“, „Velpa“-koudlijmpoeder, prachtbeits, „Gupa“, het middel voor alles!

Op verfg gebied prijkte in deze afdeling nog de zeer fraai uitgevoerde stand van „Ripolin“, geheel in moderne kleuren geschilderd. Zij exposeerde naast haar bekende groote verscheidenheid lakverven een nieuw soort verf, n.l. groene kopercompositie tegen aangroei van de scheepshuid.

De N.V. Vernis- en Verffabriek v.h. H. Vette-winkel en Zonen te Amsterdam had haar groote stand in het aparte gebouw op het Vreeburg. Zij toonde o.a. haar „Invicta“-verven, die uit moderne synthetische grondstoffen bereid worden. Deze verven worden gekarakteriseerd door hun buitengewoon weerstandsvermogen tegen zure zoowel als basische vloeistoffen en tal van zoutoplossingen. Tegen chloorhoudende, of actieve zuurstof afsplitsende waschmiddelen zijn zij, in tegenstelling met gewone verflagen, ook bestand, eveneens tegen dampen van zoutzuur, zwaveligzuur, ammoniak, enz. Tegen organische oplosmiddelen als petroleum, smeeroil, benzine enz. zijn zij wel bestendig, echter niet tegen benzol en solventnaphtha.

Invicta-verflagen zijn practisch ondoorlaatbaar voor water en dientengevolge zeer goed roestwerend. Na opstrijken zijn zij in ongeveer 15 tot 25 minuten stofdroog en ook vrijwel onbrandbaar. De glans dezer verven is zijdeachtig.

Als bijzondere soorten kunnen nog genoemd worden: „BEP“-aluminiumverven. Verreweg de meeste aluminiumverven, die strijkklaar in den handel worden gebracht, leveren na eenigen tijd bij het verwerken nog slechts geringe verflagen. Deze verflagen gelijken dan meer op matgrijze verf dan op het glanzende, metaalachtige oppervlak van verse aluminiumverf. Het beste doet men in zoo'n geval dan, medium en pigment apart te bewaren en even voor gebruik te mengen. Dit nadeel is bij de „BEP“-aluminiumverf ondervangen. Zij kan ook na langer bewaren nog den mooien glans geven. Nog een nieuw product is de zeewaterbestendige „Z.W.B.“-verf.

Op den stand van „Werkspoor“ te Amsterdam was aanwezig een verkleind model van een nieuwen, continuen diffuseur, een apparaat voor het uitloogen, wasschen van vaste stoffen, en steriliseeren. Het toestel heeft een in afdelingen verdeelde as. Hierin wordt de waschvloeistof gevoerd en komt in een van gaatjes voorziene schijf; vanuit deze schijf komt de vloeistof met de te extraheeren stof in aanraking en wordt weder verder gevoerd in de volgende schijf en vandaar weer door de as in volgende ruimte enz.

De vloeistof en de te extraheeren stof doorloopen in tegengestelde richting het toestel. De vaste stof, b.v. snijdsels in een suikerfabriek, wordt door schoepen, die aan de ronddraaiende schijven bevestigd zijn, voortbewogen. Het apparaat bevindt zich nog in staat van ontwikkeling en het bleek niet mogelijk een duidelijker explicatie ervan te bekomen.

Verder waren aanwezig apparaten en onderdeelen van roestvrij staal.

Men kon in dezen stand ook een goeden indruk krijgen van de vorderingen, die men maakt met de constructie van den modernen „Vliegende Hollander“, de nieuwe Diesel-electrische treinen. Dit valt

wel buiten het chemisch verband van dit verslag, maar dient toch wel even onder de aandacht te worden gebracht, vooral wat betreft het electrisch las-schen en de aan deze treinen gebruikte lichte metalen, waarvan in een stand van G. Dikkers & Co. te Hengelo (O.) eenige voorbeelden te zien waren. Een en ander verheugde zich wel in de publieke belangstelling. Het bovengenoemde lichte metaal was „Silumin“, een legering van silicium en aluminium.

Op het Vreeburg was in een afzonderlijk gebouw ondergebracht de stand der gezamenlijke Zwitsersche industrieën. Bij den ingang prijken mooie afbeeldingen van het Zwitsersche Hoogland.

Genoemd dienen te worden de fabrieken der bekende „Caran d'Ache“-potlooden, die in alle mogelijke kleuren en hardheden worden getond.

De firma Amsler, bekend door haar materiaalbe-proevingsmachines, toonde een schitterende collectie planimeters, waaruit men kon zien, welke nauwkeurige instrumenten in Zwitserland gemaakt worden.

Verder was er de uitgebreide stand van aluminium-voorwerpen voor huishouding en fabriek. Het is te begrijpen, dat een dergelijke industrie zich in dat land goed kan ontwikkelen, waar men over zulke krachtige bronnen van electriciteit beschikt.

Ook de machineindustrie in Zwitserland staat op een hoog peil, getuige de schitterende tricobreimachines, die in het gebouw waren opgesteld. Met deze machines kan men met de bekende „Jacquart“-methode de meest uiteenlopende patronen vervaardigen.

De afdeling van het Koloniaal Instituut te Amsterdam was dezen keer niet erg uitgebreid. In een groot tableau werd gedemonstreerd met welke landen Nederlandsch-Indië handel drijft en in welke artikelen.

De uitbeelding hiervan was wel typisch. B.v. rubber werd voorgesteld door een paar auto- en rijwielbanden, petroleum door een groote bus, steenkolen door een kachel, enz. Al de producten waren door linten in verschillende kleuren verbonden met de namen der betreffende landen. Verder was er een gelegenheid om kroepoek te proeven. Kroepoek is een uit garnalen bereid gerecht. Het ziet er uit als gedroogde, poreuze bladen, die uitzetten, wanneer ze in slaolie gebakken worden.

Verder gaf deze stand niet veel belangrijks te zien.

Van Frankrijk, België en Oostenrijk waren interessante stands aanwezig op het gebied van geweven stoffen en instrumenten.

De firma W. Bernet & Co. te Amsterdam toonde weer het Brown-Bayley-roestvrije staal in allerlei vormen, o. a. verkeerspunaises.

Als geheel nieuw op deze Jaarbeurs kan nog genoemd worden de afdeling van Zeeuwsch-Vlaanderen, die met interessante stands voor den dag kwam. Eenige ervan waren:

De N.V. Compagnie Néerlandaise de l'Azote te Sluiskil. Deze firma toonde eenige monsters van de door haar gefabriceerde chemicaliën, als: kalksalpeter, ammoniumnitraat, kalkammonium-salpeter en zwavelzuur.

De N.V. Nieuwe Nederlandsche Maatschappij tot vervaardiging van spiegelglas, glazen voorwerpen en chemische producten te Sas van Gent demonstreerde monsters zwavelzuur, afgerooste pyriet, kopercement,

dubbel superfosfaat, kiezelfluornatrium, siliciumdioxide enz. Ook waren aanwezig een paar Zeeuwsche meisjes, die het kantklossen demonstreerden.

De Utrechtsche Asphaltfabrieken v.h. Stein & Takken toonde in haar stand weder de bekende producten als diverse ontsmettingsmiddelen, insecticiden enz. enz.

Verder waren nog aanwezig verschillende firma's met reuk- en kleurstoffen o. a. Polak en Schwarz te Zaandam, en chocolade- en cacaofabrieken.

Zooals reeds in het begin gezegd werd, was de Chemische industrie niet zeer uitgebreid vertegenwoordigd; misschien zal met de a.s. Najaarsbeurs de afdeling zuivelmachines weer aanwezig zijn.

Over het algemeen hebben de diverse standhouders niet over belangstelling te klagen gehad, al zijn de geplaatste orders nog niet zoo erg hoog.

Men zal echter den moed niet verliezen en steeds trachten het Nederlandsch fabriekaat zoo hoog mogelijk te houden.

Utrecht, Maart 1934.

N. A. DE JONG.

541.123:536.423.15

#### LABORATORIUMMEDEDEELINGEN.

*Onderzoek naar de samenstelling van binaire en ternaire vloeistofmengsels met behulp van de dampdichtheidsbepaling volgens Victor Meyer.*

Als D' voorstelt de dampdichtheid van een mengsel van twee vloeistoffen, waarvan de mol. gew. zijn A en B, dan geldt de betrekking

$$D' = \frac{1}{2} \times \frac{100}{\frac{\alpha}{A} + \frac{100-\alpha}{B}} \quad (I)$$

waarin  $\alpha$  het (gewichts-)percentage van de vloeistof met het mol. gew. A is. Dit verband kan door middel van een lijn grafisch worden weergegeven.

Brengt men bij dit mengsel een derde vloeistof met mol. gew. C, dan is het gewichtspercentage van die stof in het mengsel, indien D'' voorstelt de dampdichtheid van het ternaire mengsel

$$x = 100 \times \frac{C(D' - D'')}{D''(2D' - C)} \quad (II).$$

Door achtereenvolgens toepassen van II en I kan men de samenstelling van een ternair mengsel berekenen.

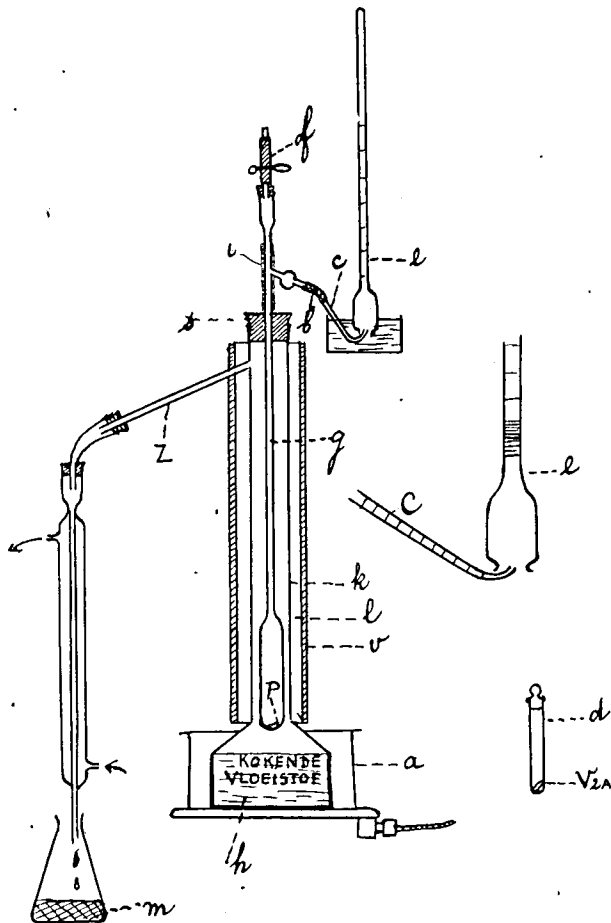
Het te onderzoeken mengsel moet zich natuurlijk leenen tot de bepaling van de dampdichtheid, terwijl een der componenten quantitatief er uit moet kunnen worden verwijderd, zonder dat de verhouding der overblijvende componenten wordt beïnvloed. Het zijn speciaal de ternaire systemen, waarvan een der componenten water is, die in aanmerking komen. De formule (II) wordt voor deze gevallen

$$x = 100 \frac{18(D' - D'')}{(2D' - 18)D''}$$

Voor seriewerk is zeer geschikt de dampdichtheidsbepaling volgens Victor Meyer. Met de gewone uitvoering bleken de resultaten niet voldoende

nauwkeurig en reproduceerbaar te zijn, welk bezwaar werd ondervangen door eenige wijzigingen in de uitvoering.

In de glazen buis *g* (zie fig.) brengt men een stukje Pt-blik op den bodem (in plaats van asbest); zij is boven *s* geïsoleerd met asbestkoord *i*. Het



met een caoutchouc slangetje *b* (niet glas aan glas) eraan verbonden buisje *c* heeft een inw. diam. van  $\pm 2$  mm en is gecalibreerd; het vol. tusschen twee deelstrepen is  $\pm 0.03$  cm<sup>3</sup>.

De meetbuis *e* (25 cm<sup>3</sup>), verdeeld in 0.1 cm<sup>3</sup> (1 cm<sup>3</sup> = 2 cm) is onderaan verwijd om te voorkomen, dat bij de plotseling plaats hebbende verdringing van de lucht gas ontsnapt. In *f* wordt het met de te onderzoeken vloeistof gevulde fleschje *d* (met ingeslepen glazen stopje) geplaatst; er is van te voren een stukje metaal in gebracht (b.v. van V 2a-staal), dat het afspringen van het stopje bevordert — in geval van sterk vluchtige vloeistoffen wordt het stevig aangedrukt, *g* hangt, in de koperen buis *k*, in de damp van de kokende vloeistof, die zich bevindt in *h* en verhit wordt door een elektrische verwarmingsplaat. De koperen buis is afgesloten door een caoutchouc stop *s*, die uit twee losse helften bestaat. De damp destilleert door *z* via den koeler in *m*; in ons geval was de vloeistof amyl-alcohol (kp.  $\pm 131^\circ$  C).

Om de buis *k* is een koperen mantel aangebracht, omgeven door een laag vilt. De luchtlaag *l* en het vilt zorgen voor isolatie, waardoor het ontstaan van convectie-stroomingen in de damp in *k* wordt tegengegaan. Het koperen reservoir *h* kan men nog omgeven door een asbest cylinder met deksel.

Na het inwerpen van fleschje *d* (door openen van de klemkraan bij *f*) moet vrijwel direct de vloeistof er uit verdampen: duurt de proef langer dan 2 à 3 minuten, dan is zij waardeloos.

Vóór het inbrengen van *d* was de stand van het water in *c* genoteerd; als de verdringing van de lucht geëindigd is, wordt, door knijpen in het caoutchouc slangetje *b*, het water tot op ongeveer dezelfde hoogte in *c* gebracht. Een kleine correctie wordt aangebracht voor het verschil tusschen begin- en eindtoestand. Dan brengt men de meetbuis over in een met water gevulden cylinder en leest na  $\pm 20$  min. het vol. af door *e* juist geheel onder water te dompelen; de afstand van het oppervlak van het water in de cylinder tot die van het water in de meetbuis wordt als correctie op de spanning aangebracht. Vanzelfsprekend wordt ook de temp. van het water opgenomen.

De op deze wijze uitgevoerde proeven zijn, na eenige oefening, voldoende nauwkeurig en reproduceerbaar: het is zeer wel mogelijk een nauwkeurigheid van 0.1 in de dampdichtheid te bereiken. Onze ondervinding strekt zich over meer dan 400 bepalingen uit, die vrijwel alle werden uitgevoerd door den heer H. Meyer. Hieronder volgen eenige bepalingen, die werden uitgevoerd voor de controle der methode:

|                     | D berekend        | D bepaald         |
|---------------------|-------------------|-------------------|
| Alcohol—water       | 16.3              | 16.2              |
|                     | 20.2 <sup>s</sup> | 20.2 <sup>s</sup> |
| Alcohol—æther       | 28.2 <sup>s</sup> | 28.3 <sup>s</sup> |
|                     | 30.4 <sup>s</sup> | 30.5              |
| Alcohol—æther—water | 18.3              | 18.3              |
|                     | 17.7              | 17.6 <sup>s</sup> |
|                     | 33.2 <sup>s</sup> | 33.1 <sup>s</sup> |
|                     | 34.9 <sup>s</sup> | 34.8              |
| Æther—water         | 33.9 <sup>s</sup> | 34.0 <sup>s</sup> |

Voor æther werd gevonden: 36.93; 37.02; 36.98; 37.08; 37.18; 37.08 en 37.10, gemiddeld 37.0<sup>s</sup>.

Het gemiddelde van 7 bepalingen met alcohol leverde 23.12 op.

Muiden, Maart 1934, Lab. der N.V. Nederl. Springstoffenfabriek. P. DE PAUW.

#### Zuiverheidseisch voor gedestilleerd water.

Onlangs moest in het Laboratorium van het Koloniaal Etablissement Nitras argenticus, bestemd voor uitzending naar Ned.-Indië, onderzocht worden.

Bij het oplossen in gedestilleerd water 1:20 ontstond een witte troebeling, die werd aangezien voor zilvercarbonaat; met één druppel verdund HNO<sub>3</sub> verdween de troebeling.

Een nieuw monster werd genomen, dat zich op dezelfde wijze bleek te gedragen; aangezien dus de geleverde Nitras argenticus niet voldeed aan den gestelden eisch werd den leverancier een opmerking gemaakt en het zilvernitraat werd teruggehaald.

Zeër spoedig daarop werd telefonisch aan ons Laboratorium meegedeeld, dat de klacht niet begrepen werd en dat nader onderzoek noodig was. Overwegende, dat ons gedestilleerd water wellicht een fout had, werd dit volgens de Ned. Ph. gecontroleerd en bleek te voldoen.

Later kwam vast te staan, dat het gedestilleerde water, door den leverancier voor de controle gebruikt, met het geleverde zilvernitraat wél een heldere oplossing gaf in de voorgeschreven verhouding. Dit laatste feit werd voor ons gedemonstreerd, het zilvernitraat geaccepteerd en.... de leverancier van het gedestilleerd water kreeg de klacht.

Het gedestilleerd water werd teruggehaald en vervangen. Den volgende dag kwam van die zijde de opmerking, dat het gedestilleerde water voldeed aan de Ned. Pharm., doch kort daarop werd toegegeven, dat inderdaad het geleverde water met zilvernitraat (1:20) geen heldere oplossing gaf. Door het gedestilleerde water eerst uit te koken verdween het bezwaar.

Het was dus duidelijk geworden, dat gedestilleerd water, dat voldeed aan de Ned. Pharm., toch nog zoodanige hoeveelheden koolzuur kan bevatten dat het met zilvernitraat 1:20 geen heldere oplossing gaf, doch een vrij belangrijke witte troebeling vertoonde.

Volgt hier niet uit, dat de zuiverheidseischen voor gedestilleerd water in de Pharm. een kleine aanvulling behoeven?

Amsterdam, Lab. Kol. Etablissement, Maart 1934.

W. L. A. WARNIER.

## BOEKAANKONDIGINGEN.

54(021)

S. R. Brinkley, *Principles of General Chemistry*, rev. ed. Macmillan, New-York, 1933, 585 pp., 159 fig., 14×22 cm, geb. \$ 3.50.

Prof. Brinkley, van de Yale University, bestemde dezen bijgewerkten druk voor jonge studenten. Het boek wil een basis vormen voor diepere studie en hoopt tevens het denkvermogen te ontwikkelen.

Een overzichtelijke behandeling der elementen en hunne eigenschappen ontbreekt (of men moest zich tevreden stellen, verspreid tusschen de anionen, eenige metaalion-eigenschappen te kunnen vinden). Fysisch-chemisch is het werk niet breed opgezet.

Vele zegswijzen doen origineel aan, al kan niet alles door den beugel. Bijv. bij de bietsuikerwinning op blz. 544: „Een menigte verontreinigingen worden met de suiker uit de biet getrokken. Een scheiding wordt verkregen door de suiker met kalk neer te slaan (kalk vormt een kristallijn mengsel met suiker)”. De uitgave is goed verzorgd.

J. J. de Haas.

\* \* \*

666(059)

Agenda 1934. Verrerie, Céramique, Émaillerie, par Jacques Wolf, sous les auspices de „Les Études des composés silicieux”. Édition Universelle, Bruxelles, 157 pp., 10×16 cm.

Deze, voor zoover mij bekend, eerste in het Fransch gestelde keramische zakagenda onderscheidt zich in menig opzicht gunstig van haar oudere Duitsche zusters. De korte technische artikelen zijn helder, belangrijk en up-to-date, en blijkbaar met kennis van zaken gekozen. Zoo wij mogen aannemen, dat in volgende jaargangen ook andere onderwerpen ter sprake zullen komen, dan kan een interessante verzameling korte monografieën ontstaan.

C. J. van Nieuwenburg.

## PERSONALIA, ENZ.

Professor P. van der Wielen 25 jaar hoogleeraar. Aan een artikel van Dr. C. G. van Arkel in het Pharmaceutisch Weekblad van 31 Maart ontleenen wij het volgende:

„Zoowel op wetenschappelijk als op maatschappelijk-pharmaceutisch gebied neemt Prof. Van der Wielen wel een zeer bijzondere plaats in. Bij dit jubileum willen wij echter alleen stilstaan bij zijn voornaamste functie, zijn hoogleeraarschap. Ieder, die hem kent, weet, dat Prof. Van der Wielen vóór alles docent is. Zijn steeds levendige colleges, zoowel voor de pharmaceuten als voor de medici en zijn groote praktische ervaring, die steeds weer blijkt bij zijn rondgang door het laboratorium, wekken bewondering. Door zijn toedoen zijn de wegen, die het nieuwe Academisch Statuut heeft geopend, meer dan aan eenige andere Universiteit, in Amsterdam gevolgd. Daardoor is het mogelijk geworden, dat de studie voor het doctoraal examen zeer breed kan worden opgezet, daar de keuze der bijvakken voor de pharmaceutische studenten zeer ruim gesteld is. Voor alles is het hem er echter om te doen, van zijn leerlingen goede apothekers te maken, met een voor niets wijkend gevoel van verantwoordelijkheid. Naast dit alles bestaat tusschen hem en zijn leerlingen een sterk persoonlijk contact. De belangen van ieder afzonderlijk gaan hem zeer ter harte en steeds staat hij voor hen klaar.

Professor Van der Wielen heeft zich aan iedere huldiging willen onttrekken en is op reis gegaan. Dit neemt niet weg, dat zijn leerlingen en oud-leerlingen, nu het niet mogelijk was hem op dezen dag persoonlijk geluk te wenschen, met groote dankbaarheid aan hun leermeester denken en den wensch uitspreken, „dat hij nog vele jaren als Hoogleeraar in hun midden moge zijn”.

Het artikel wordt besloten met een lijst van 20 dissertaties, die onder zijn leiding bewerkt zijn.

In den lijvigen feestbundel, verschenen bij D. B. Centen's Uitgeversmaatschappij, Amsterdam: „Aan P. van der Wielen, 1909—1934”, treffen wij de volgende verhandelingen aan:

W. C. de Graaff, De bacteriologische gesteldheid van brood; D. van Os, De beoordeeling van spiritus; I. Snapper en A. Grunbaum, Over een nieuwe oxydatie en synthese in de hondennier; U. G. Bijlsma, Pharmaceutisch onderzoek van digitalisbladen met behulp van biologische methoden; E. W. Walch, Over de vorming van exotoxine door staphylococci; C. J. van Ledden Hulsebosch, Nieuwe toepassingen van oude waarheden bij het documentenonderzoek; C. Bakker, Bijdrage tot het onderzoek van vruchtenlimonadestroop; K. Holm, Merkenwet en geneesmiddelenprijs; J. W. Birza, Onderzoek van eenige soorten Balsamum Copaivae; J. Temminck Groll, De bloedzuiger als toxicologisch proefdier; M. J. Schulte, De bepaling van hexamethyleentetramine in anhydromethyleencitroenzuur-hexamethyleentetramine; C. G. van Arkel, Quantitatieve bepaling van mekonzuur in opium met behulp van den Stufometer; E. C. M. J. Hollman, Over de internationale methode ter bepaling van morphine in opium; J. Kok, Rhizoma en Extractum Filicis; C. J. Blok, Indische vergiften; E. W. Ansing, Het gedrag van eenige zuren ten opzichte van Tannas Chinini; E. Hazeloop, Een colorimetrische bepaling van cysteine; H. D. van Oort, Beïnvloeding van het uiterlijk van NaCl-kristallen; G. Sant, Iets over den invloed van glucose op de draaiing van bloedserum van gezonden, hyperglycaemici en anderen; P. Spaander, Genormaliseerde zeven.

Het typografisch goed verzorgde boekwerk, door een fraai portret van den hoogleeraar verlicht, wordt besloten met een uitvoerige bibliografie, die ruim 15 bladzijden beslaat.

\* \* \*

PBNA-prijsvraag. Ter gelegenheid van het 25e PBNA-examen werd onlangs een prijsvraag uitgeschreven over het navolgende onderwerp: „Op welke wijze en in hoeverre kan het volgens een goede methode gegeven schriftelijk onderwijs in de technische en aanverwante vakken dienstbaar worden gemaakt aan de ontwikkeling van het maatschappelijk leven?”

Op deze prijsvraag kwamen in totaal 12 antwoorden binnen. De jury, die deze inzendingen zal beoordeelen en daarna rapport zal uitbrengen, bestaat uit de heeren Prof. R. Casimir, den Haag; Ir. A. W. C. Dwars, Nijmegen; Prof. Dr. F. Roels, Utrecht; Prof. Dr. A. Sizoo, Amsterdam; Prof. Ir. E. J. F. Thierens, Delft.

Publicatie van het juryrapport zal na 30 Mei geschieden.

\* \* \*

Wij ontvingen: Verslag van den Keuringsdienst van waren voor het gebied 's-Gravenhage over 1933; Rolbanen (publ. no 99 van het Nederl. Instituut voor Efficiency); Jaarverslag 1933 van de Stichting voor Materiaalonderzoek.

## TER BESPREKING ONTVANGEN BOEKEN

(aanvragen te richten tot de redactie).

- H. Caron et D. Raquet, Analyse chimique quantitative à l'aide de liqueurs titrées. Paris, Vuibert, 1934, 304 pp., fr. 40.—.
- L. Leroux, La guerre chimique. Paris, Editions Spes, 1932, 150 pp., fr. 5.—.
- F. Hercik, Oberflächenspannung in der Biologie und Medizin. Dresden, Steinkopff, 1934, 220 pp., 56 afb., RM. 14, geb. RM. 15.
- Mitteilungen der Textilforschungsanstalt Krefeld e.V., Band IX, 1933, 59 pp.
- H. Wagner und G. Hoffmann, Mikrographie der Buntfarben IV: Schwarze Pigmente; H. Wagner und M. Zipfel, Substrate. Berlin, VDI-Verlag, 1934, 43 pp., 100 afb., RM. 6.—.
- G. Gruschka, Zugfestigkeit von Stählen bei tiefen Temperaturen. Berlin, VDI-Verlag, 1934, 20 pp., 49 afb., RM. 5.—.
- G. Dupont, La valence chimique. Bordeaux, Delmas, 1933, 117 pp., fr. 25.—.
- F. Nuber, Wärmetechnische Berechnung der Feuerungs- und Dampfkessel-Anlagen, 6. Aufl. München, R. Oldenbourg, 1933, 133 pp., kart. RM. 3.50.
- Annual reports of the Society of Chemical Industry on the progress of applied chemistry Vol. 18, 1933. London, 770 pp., geb. 12/6.
- H. Tongue, The design and construction of high pressure chemical plant. London, Chapman & Hall, 1934, 420 pp., 307 fig., geb. 30/—.
- E. J. Fischer, Guttapercha und Balata, ihre Ersatzstoffe und technischen Gemenge. Berlin, Allgem. Industrie-Verlag, 1933, 184 pp., RM. 9, geb. RM. 10.
- W. Mehdorn, Kunstharzpressstoffe. Eigenschaften, Verarbeitung und Anwendung. Berlin, VDI-Verlag, 1934, 138 pp., geb. RM. 8.75.
- E. Dubois, L'effet Volta. Paris, Hermann et Cie, 1934, 24 pp., fr. 6.—.
- M. A. H. Wilson, The electrical properties of semi-conductors and insulators. Paris, Hermann, 1934, 14 pp., fr. 4.—.
- E. K. Rideal, On phase boundary potentials. Paris, Hermann, 1934, 17 pp., fr. 4.—.
- M. Volmer, Das elektrolytische Kristallwachstum. Paris, Hermann, 1934, 14 pp., fr. 4.—.
- F. Bloch, Les électrons dans les métaux; problèmes statiques, magnétisme. Paris, Hermann, 1934, 22 pp., fr. 5.—.
- P. Jordan, Statistische Mechanik auf quantentheoretischer Grundlage. Braunschweig, Vieweg, 1933, 112 pp., RM. 6.80, geb. RM. 8.20.
- The chemical formulary. A condensed collection of valuable, timely, practical formulae for making thousands of products in all fields of industry, Vol. I, H. Bennett, editor-in-chief. Brooklyn (N.-Y.), The Chemical Formulary Co., 1933—34, 595 pp., geb. \$ 7.—.

## CORRESPONDENTIE, ENZ.

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.

*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.

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

*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. 1933.
- Kramers & Holst, Bouw der atomen, 2e dr. 1930.
- Nernst, Theoretische Chemie, 1921.
- Van der Waals & Kohnstamm, Lehrbuch d. Thermostatik, I, II, 1927.
- Bakhuys Roozeboom, Heterogene Gleichgewichte, I (1, 2, 3), II (1, 2).
- Lorentz, Beginselen der natuurkunde, I, II, 8e druk.
- Zsigmondy, Chimie colloïdale, 1926.
- Getman, Outlines of theoretical chemistry, 1922.
- Bosscha, Natuurkunde (licht en warmte).
- Findlay, The phase rule, 5e dr. 1923.
- Smits, Theorie der Allotropie, 1921.
- Meyer, Der Gaskampf und die chem. Kampfstoffe, 1926.
- Lafar, Handbuch der techn. Mykologie, 5 dln.
- Abderhalden, Biochemische Handlexicon, 9 dln.
- Tammann, Lehrbuch der Metallographie, 1914.
- Heukels, Flora van Nederland.
- Microscop Leitz Wetzlar, 1909.
- Van der Vooren, Grenswaarden.
- Versluys, Meetkunde der kegelsneden.
- Schaefer, Einführung i. d. Maxwell'sche Theorie der Elektrizität und des Magnetismus.
- Grimsehl, Lehrbuch der Physik, 2 dln.
- Hahn, Leitfaden der quantitativen Analyse.
- Treadwell, Analytische Chemie, Bd. I.
- Ostwald, Grondslagen der chemie.
- Waldschmidt-Leitz, Eiweisschemie.
- Grasser, Chemie und chem. Technologie tierischer Stoffe, 1931.
- Watts, Dictionary of chemistry, 4 dln., 1911.
- Lucas, Forensic chemistry, 1921.
- Van Deventer, Grepen uit de historie der chemie, 1924.
- Vickers, Metals and their alloys, 1923.
- Schmieder, Geschichte der Alchemie.
- Stewart, Recent advances in phys. and inorg. chemistry, 1926.
- Lewis, Physical chemistry, 3 dln., 1920.
- Goerens, Einführung in die Metallographie, 1926.
- Tammann, Lehrbuch der Metallographie, 1921.
- Ehrenfest, Golfmechanica, 1932.
- Van der Waals, Wereldether, 1921.
- Kramers & Holst, Das Atom, 1925.
- Pokorny, Molybdän, 1927.

## Ter overneming gevraagd:

- Codex alimentarius, afz. deelen of compleet.
- Jaargangen van „Die chemische Fabrik“.
- Refractometer volgens Abbe, met verwarmingsinrichting.
- Hückel, Theoretische Grundlagen der org. Chemie, I, II.
- Karrer, Organische Chemie.
- Papiertrekmaschine (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.*