

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. — Aangeboden betrekkingen, werk, enz. — Gevraagde betrekkingen. — Oproep voor het analyst-examen 2e gedeelte diploma B, 1934. — Conferentie over Voedingsmiddelscheikunde. — Centrale Commissie voor het Analyst-examen. — Prof. Dr. I. M. Kolthoff, De vorming en eigenschappen van neerslagen. III. — Dr. Jan Smit, Een onverdiend verwijt. — Prof. Dr. G. van Iterson Jr., Het vijf-en-twintigjarig doctorsjubileum. Dr. A. Wijnberg 28 Juni 1909—28 Juni 1934. — Boekaankondigingen. — Chemische kringen. — Personalialia, enz. — Ter bespreking ontvangen boeken. — Correspondentie, enz. — Vraag en aanbod.

MEDEDEELINGEN VAN HET ALGEMEEN BESTUUR DER NEDERLANDSCHE CHEMISCHE VEREENIGING.

Te Cambridge A. Mass. (U.S.A.) is in den ouderdom van 38 jaar overleden Dr. H. W. Underwood Jr., lid van de Ned. Chem. Ver.

Nieuw lid.

Het in het Chemisch Weekblad van 21 April 1934 genoemde candidaat-lid is thans aangenomen als gewoon lid.

Candidaat-lid:

Ir. J. G. de Voogd, den Haag, Vogelkersstraat 82, scheik. v. d. Gasstichting; voorgesteld door Prof. Dr. Ir. C. J. van Nieuwenburg en Dr. J. M. G. Henrar, beiden te Delft.

Veranderingen aan te brengen in de ledenlijst.

- Blz. 37: Ent (Ir. L. A. van der), den Haag, Ieplaan 4.
„ 42: Gijsink (Ir. Th.), Zaandam, Parkstraat 31.
„ 48: Jacobson (Ir. M.), Groningen, Herm. Colleniusstr. 1 (tijd.).
„ 50: Karsten (Dr. P.), Groningen (Helpman), Mr. de Sitterstraat 17a, tijd. conservator b. d. pharmacie.
„ 55: Landweer Jr. (Ing. C.), Renens, Vaud (Suisse), Villa Florval, Avenue du 1er Mai.
„ „: Leeuw (Ir. J. R. A. de), Oss (N.-Br.), Oude Molenstr. 6.
„ 59: Mazee (Drs. W. M.), Haarlem, Heussensstraat 90.
„ 68: Rommerts (Drs. U.), Leeuwarden, J. W. Frisostraat 32.
„ 72: Schweizer (Ir. A.), den Haag, Duinweg 6.
„ 82: Want (Ir. G. F. van der), Gouda, v. Itersonlaan 15.

Adresveranderingen, enz. van (candidaat-)leden, wier namen nog niet in de ledenlijst zijn opgenomen.

Ghijsen (Ir. W. L.), Nieuw-Milligen, p.a. N.V. Vereenigd Industrieel Bezit No. 7.
Molt (Dr. E. L.), Leiden, Hooigracht 88a.

Wie kent het adres van:

Ir. J. W. Heymans, vroeger Jette bij Brussel, Ave Desmedt de Naeyer 40.
Dr. F. R. Moser, vroeger Amsterdam-Z., Minervalaan 461, en
Dr. Ing. F. C. v. d. Sluys Veer, vroeger Utrecht, Rijnlaan 9bis.

Met mededeeling zal men den Secretaris zeer verplichten.

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

Aangeboden betrekkingen, werk, enz.

Sollicitaties voor den post van Hoofd van het Tehuis voor Dames-Studenten van de Universiteit van Kaapstad worden ingewacht tot 15 Augustus 1934 door den Secretaris van den Hoogen Commissaris van de Unie van Zuid-Afrika, Suid-Afrika Huis, Trafalgar Square, Londen. Vermeld moet worden de leeftijd en of men al of niet getrouwd is. De post is een voltijdsche universiteitsaanstelling en kandidaten moeten in het bezit zijn van een Universitair graad. Degelijke kennis ook van Afrikaansch, behalve Engelsch, is een aanbeveling. Het salaris bedraagt £ 400 met jaarlijksche verhooging van £ 25 tot £ 500 per jaar met vrije ongemeubileerde appartementen, vrij licht en water. Werkzaamheden te beginnen op 1 Januari 1935. De aanstelling is onderhevig aan het Gouvernementspensioenschema en ontslagneming is verplichtend op 55-jarigen leeftijd.

Voor verdere inlichtingen gelieve zich te wenden tot de Legatie van de Unie van Zuid-Afrika, Amaliastraat 5, Den Haag.

* * *

Jonge technoloog gevraagd als assistent in fabrieksbedrijf; practisch ervaren op machinegebied; scheikundig (zoowel technisch als analytisch) goed onderlegd. Zie verder de advertentie in No. 23.

* * *

Doctor in de scheikunde of technoloog gevraagd voor de afdeling „technische dienst“ van een groot bedrijf met verbindingen in geheel Europa. Leeftijd 25 tot 40 jaar. Goede talenkennis vereischt. Ervaring op het gebied van technischen dienst strekt tot aanbeveling. Zie verder de adv. in No. 24.

* * *

Men schrijve ook aan de Chemische Arbeidsbeurs voor ander gewenscht werk en *raadplege steeds de advertenties.*

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. vertaaltwerk.

No. 29. Chem. drs., 26 jaar, physico-chemicus, ook analytisch en organisch-chemisch goed onderlegd, 3 jaar praktijk in koolzwart-, verf- en gloeilampenfabriek, zeer gunstige getuigschriften, zoekt werk.

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

No. 78. Dr. in de scheikunde, 30 jaar, met laboratorium-praktijk organ., analyt., phys. en kolloïdchemie, spec. lak-, vernis- en verfchemie, zoekt werkkring, 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.

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

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 gymnasium en middelbaar onderwijs en met studenten te repeteeren: anorgan., organ., fysische en physiol. chemie.

No. 138. Scheik. ing., 25 jaar, diploma Delft 1933, met binnenl. en buitenl. praktijk en handelservaring, zeer gunstige getuigschriften, zoekt betrekking, tijdelijk of vast.

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. Financiële deelneming op den duur niet uitgesloten.

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

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

Oproep voor het Analyst-examen 2e gedeelte diploma B, 1934.

Het analyst-examen 2e gedeelte diploma B (analysten in laboratoria van wetenschappelijk chemisch onderzoek) zal in September a.s. te Delft worden afgenomen.

Aanmelding voor dit examen kan tot uiterlijk 30 Juni a.s. geschieden bij den Secretaris van de Centrale Commissie voor het Analyst-examen, Dr. J. van der Lee, Adrianalaan 283, Schiebroek.

De aanmelding moet vergezeld gaan van:

- 1e. het getuigschrift van met goed gevolg afgelegd analyst-examen 1e gedeelte, diploma A en B;
- 2e. een lijst van twintig chemische preparaten, welke door den candidaat gemaakt zijn, gewaarmerkt door hem (hen), die het dagelijksch en onmiddellijk toezicht op den candidaat heeft (hebben) uitgeoefend. (Inplaats van een deel dezer preparaten kan een aantal chemische en/of fysische bewerkingen gesteld worden);
- 3e. een opgave van het kwantitatief onderzoek, waarin de candidaat geëxamineerd wenscht te worden (a. anorg. analyse, b. org. analyse of c. fysische metingen);
- 4e. een als onder 2e gewaarmerkte opgave omtrent den tijd (ten minste 2 jaar), gedurende welken de candidaat geregeld in een voor het doel geschikt laboratorium heeft gewerkt;
- 5e. storting van f 25.— op postrekening 173900 van de Centrale Commissie voor het Analyst-examen van de Ned. Chem. Ver. te Schiebroek.

De kandidaten moeten op het examen meebrengen:

- a. de voorschriften van de onder 2e. genoemde preparaten enz.;
- b. een of meer eigen werkstukken op het gebied van glasblazen.

Voor alle verdere bijzonderheden wordt verwezen naar het examenprogramma. (Zie Chem. Weekblad 31, 84 (1934) ¹⁾).

De mogelijkheid bestaat, dat bij uitzondering en slechts in bijzondere gevallen, geheel of gedeeltelijke vrijstelling kan worden verleend van het betalen van examengeld. Slechts indien daartoe door den opleider van den candidaat een met redenen omkleed verzoek aan de Centrale Commissie wordt gedaan, kan een verzoek in behandeling worden genomen.

Namens de Centrale Commissie
voor het Analyst-examen,

Dr. J. VAN DER LEE, Secretaris.

Schiebroek, Adrianalaan 283 (in laboratoriumuren: telefoon Rotterdam 35000).

¹⁾ Afdrukjes van dit programma worden toegezonden na storting van f 0.25 op postrekening 173900 van de Centrale Commissie voor het Analyst-examen te Schiebroek.

Conferentie over Voedingsmiddelscheikunde.

De XVIe Conferentie over voedingsmiddelscheikunde zal gehouden worden te 's Hertogenbosch op Dinsdag 3 Juli in de vergaderzaal van het Oranje-Hotel, Ververstraat 27.

Zie voor het programma het Chem. Weekblad van 9 Juni j.l.

De conferentie valt samen met de Algemeene Vergadering van de Nederlandsche Maatschappij ter bevordering der Pharmacie.

De commissie van ontvangst voor die vergadering stelt de leden van de Nederl. Chem. Vereeniging, die de conferentie bijwonen, gaarne in de gelegenheid, om deel te nemen aan den lunch met daarop volgende autotocht, volgens onderstaand programma:

1 uur (precies): Brabantsche koffiemaaltijd in het Hôtel „Noord-Brabant“, Markt.

2 uur: Autotocht naar Oisterwijk. Aldaar bestaat gelegenheid tot, naar keuze: a. Een wandeltocht van ongeveer $\frac{3}{4}$ uur langs de vennen van de Gemullehoeken naar Groot Speyk, of wel b. een korte wandeling in de buurt van de Gemullehoeken, waarna vervoer per auto naar Groot Speyk. In Groot Speyk wordt $\frac{1}{2}$ uur gerust en thee gedronken. Vervolgens voortzetting van den tocht naar Oirschot. Vendelzwaaien door een lid van het St. Sebastiaansgilde op het Marktplaatsje aldaar.

Aankomst te 's Hertogenbosch ongeveer 6 uur.

De kosten bedragen voor den koffiemaaltijd f 1.75, voor den autotocht (met inbegrip van thee enz.) f 2.—.

Opgave voor beide, of een van beide, kan geschieden aan den heer H. F. Louwe Kooijmans, apotheker, Markt 9, 's Hertogenbosch, onder gelijktijdige storting van het verschuldigde bedrag op diens girorekening no. 192788.

Namens de Commissie,
JAN SMIT, Secretaris.

Centrale Commissie voor het Analyst-examen.

Op Zaterdag 2 Juni heeft de Centrale Commissie voor het Analyst-examen te Utrecht vergaderd met het Algemeen Bestuur der Nederl. Chem. Vereeniging en de Voorzitters van de examencommissies.

In deze bijeenkomst werd de vraag behandeld in hoeverre er in dezen tijd — nu het aanbod van gediplomeerde analysten de vraag er naar belangrijk overtreft — aanleiding bestaat tot het nemen van bijzondere maatregelen (bijv. beperking, eventueel tijdelijke stopzetting van het examen, verzwarende van de eischen enz.).

Na ampele bespreking is de vergadering tot de overtuiging gekomen, dat de genoemde middelen alle of onlogisch, of ondeugdelijk of erger dan de kwaal waren. Daarna is besloten, het examen in wezen als tot nu toe voort te zetten. Slechts zal er bij de Voorzitters van de examencommissies op worden aangedrongen, vooral te letten op de aanwezigheid van een behoorlijke mate van routine-vaardigheid bij de kandidaten.

Door middel van een persbericht ¹⁾ zal de aandacht van belanghebbenden nogmaals op de mindere gunstige vooruitzichten van toekomstige analysten worden gevestigd.

Namens de Centrale Commissie voor het
Analyst-examen,

Dr. J. VAN DER LEE, Secretaris.

Schiebroek, Adrianalaan 283.

¹⁾ Zie hieronder.

Te veel aanbod.

De Centrale Commissie voor het Analyst-examen der Nederlandsche Chemische Vereeniging vestigt de aandacht van belanghebbenden op het volgende.

Door de in sommige gevallen vergaande inkrimping van de personeelbezetting in verschillende chemische bedrijven en laboratoria (ook die van keuringsdiensten e.d.) is de vraag naar analysten in de laatste jaren sterk verminderd. Bij het groote aantal kandidaten, dat zich jaarlijks met succes aan het examen onderwerpt, wordt het den gediplomeerden dan ook steeds moeilijker een hun passende positie als analyst te verwerven.

Ten einde teleurstelling te voorkomen, raadt de Centrale Commissie allen belanghebbenden daarom dringend aan, nauwgezet te overwegen of zij zich zullen bekwalen voor een beroep, dat in de naaste toekomst zoo weinig uitzichten biedt.

Nadere inlichtingen verstrekt desgewenscht de Secretaris van de Centrale Commissie, Dr. J. van der Lee, Adrianalaan 283, Schiebroek.

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

door
I. M. KOLTHOFF.

De kinetiek der adsorptie.

Over de kinetiek der adsorptie van radioactieve ionen door ionogene roosters⁴⁹⁾ heeft L. Imre interessante mededelingen gedaan. Bij de bepaling van het specifiek oppervlak van loodsulfaat hadden F. Paneth en W. Vorwerk⁵⁰⁾ reeds gevonden, dat de adsorptie van thorium B aan loodsulfaat (dus feitelijk de kinetische uitwisseling van lood tusschen oppervlak en oplossing) toeneemt met den tijd van schudden. Een analoog verschijnsel vonden I. M. Kolthoff en Ch. Rosenblum⁵¹⁾ met verschillende vrij grof kristallijne preparaten loodsulfaat, die door maanden schudden met de verzadigde oplossing aan een grondig „verouderings”-proces waren onderworpen. Onze proeven werden met dezelfde schudsnelheid uitgevoerd als die van Paneth en Vorwerk, evenwel over een veel langere tijdsperiode. Aan een bepaald preparaat werden b.v. de volgende waarnemingen gedaan:

Tabel 7. Adsorptie van ThB en specifiek oppervlak van loodsulfaat als functie van den tijd van schudden.

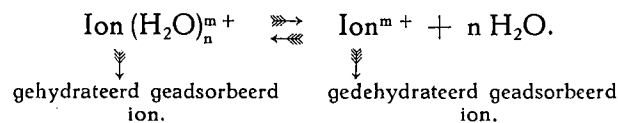
Tijd van schudden in minuten	1	5	10.5	15	30.5	60	180	360	540	960	1200
ThB geadsorbeerd in %	7.3	9.2	11.9	13.1	14.8	15.1	17.6	18.1	18.6	21.1	22.1
Specifiek oppervlak: mg Pb p. 1 g PbSO ₄	0.37	0.48	0.64	0.71	0.82	0.84	1.01	1.04	1.08	1.26	1.35

P. en V. concludeeren, dat na 3 minuten schudden reeds de kinetische evenwichtstoestand is bereikt; bij onze onderzoeken namen we aan, dat dit na een uur het geval was. Toch neemt bij voortgezet schudden de adsorptie van ThB nog toe, wat door P. en V. wordt toegeschreven aan een langzame diffusie van de loodionen in de submicroscopische holten, gaatjes en oneffenheden in de kristallen. Zij nemen dus aan, dat de adsorptie aan het uitwendig oppervlak zeer snel plaats heeft, maar die aan het inwendig oppervlak, welk laatste door fijne capillairen in open verbinding met de omgeving staat, door de geringe diffusiesnelheid slechts langzaam met den tijd toeneemt. Ofschoon reële kristallen verre van volkomen ideaal zijn, is de verklaring van P. en V. van het tijdeffect toch niet te accepteren. Immers, onze kristallen werden voor het gebruik maanden lang met de verzadigde oplossing geschud, zoodat het aantal actieve plaatsen en speciaal het inwendig oppervlak verwaarloosbaar klein was geworden. (In een later hoofdstuk komen we op het meer volkomen worden van kristallen bij het verouderen nader terug).

Zoo vonden we dan ook precies dezelfde adsorptie-tijd-curve met loodsulfaat-suspensies, welke eerst 3 resp. 5 maanden waren geschud met de verzadigde oplossing. In tegenstelling met het gedrag van ThB

vonden we, dat bij de adsorptie van kleurstoffen, zooals ponceau-4 R en wolviolet, de evenwichtstoestand reeds binnen een half uur is bereikt. Imre neemt nu aan, dat de adsorptie van een ion door een ionenrooster niet een enkelvoudig proces is, doch in enkele stappen plaats vindt, en dat de waarschijnlijkheid, met welke een ion in de verschillende fasen aan het oppervlak vertoeft, voor verschillende ionen en de verschillende stadia varieert. Het beeld, dat Imre van het geheele adsorptieproces geeft, is echter eenigszins vaag, en wordt in een opeenvolgende reeks van publicaties op verschillende manier tot uitdrukking gebracht. Ofschoon we ons niet met Imre's voorstellingswijze kunnen vereenigen, zijn de verschillende door hem beschreven onderzoeken toch van groote beteekenis en is de mathematische analyse zijner adsorptie-tijdcurven zeer belangrijk. Vroeger⁵²⁾ hebben we reeds een overzicht gegeven van Imre's⁵³⁾ eerste mededelingen over de kinetiek der adsorptie. Allereerst neemt hij aan, dat alle ionen met groote snelheid in den gehydrateerden toestand aan de grenslaag worden geadsorbeerd, en dat er een eenvoudige evenredigheid bestaat tusschen de ionenconcentratie in de grenslaag (x) en die in de oplossing (y): $x = \alpha y$.

Het gehydrateerd geadsorbeerde ion heeft nu volgens Imre⁵⁴⁾ de neiging, om in den gedehydrateerden toestand over te gaan:



Indien het geadsorbeerde ion met het tegengesteld geladen rooster-ion een gemakkelijk oplosbare verbinding vormt, (b.v. geadsorbeerd actinium aan zilverhalogeniden), heeft de dehydratatie langzaam plaats. De invloed van de snelheid van roeren of schudden van het adsorbens met de oplossing wordt dan van ondergeschikt belang, omdat de ionendehydratatie langzamer verloopt dan de diffusie van ionen uit de oplossing naar het oppervlak; de langzaamste reactie, hier de ionendehydratatie, bepaalt de snelheid van het proces. Wanneer aan den anderen kant het geadsorbeerde ion een moeilijk oplosbare verbinding met de roosterionen vormt, verloopt de ionendehydratatie volgens Imre zeer snel, zoodat nu de diffusiesnelheid de overheerschende rol gaat spelen; de hoeveelheid geadsorbeerd ion neemt sterk toe met de snelheid van roeren. Is het geadsorbeerde ion in den gedehydrateerden toestand, dan kan het in het rooster worden opgenomen („ingebaut” volgens Imre).

Het te adsorbeeren ion zet zich bij voorkeur op de actieve plaatsen van het oppervlak vast. De waarschijnlijkheid, waarmee het ion aan het opper-

*) II A en II B, zie Chem. Weekblad 31, 230, 244 (1934).

⁴⁹⁾ Zie Chem. Weekblad 29, 335 (1932).

⁵⁰⁾ F. Paneth en W. Vorwerk, Z. physik. Chem. 101, 445 (1922).

⁵¹⁾ I. M. Kolthoff en Ch. Rosenblum, J. Am. Chem. Soc. 55, 2656 (1933).

⁵²⁾ Chem. Weekblad 29, 335 (1932).

⁵³⁾ L. Imre, Z. physik. Chem. A 153, 127, 261 (1931).

⁵⁴⁾ L. Imre, Z. Elektrochem. 38, 535 (1932); Z. physik. Chem. A 164, 327 (1933).

vlak blijft, wordt grooter, naarmate meer roosterionen van tegengestelde lading het oppervlak bereiken. Wordt een dergelijk roosterion n.l. naast het geadsorbeerde ion vastgelegd, dan wordt de kans van het laatste, om weer in oplossing te gaan, sterk verminderd, m.a.w. zijn levensduur aan het oppervlak vergroot (2e stadium van de adsorptie volgens Imre; rekristallisatieproces).

Tenslotte kan zich ook nog een roosterion op het geadsorbeerde vreemde ion afzetten, zoodat dit laatste niet meer in het oppervlak is, doch een deel van het inwendige van het rooster gaat uitmaken. (3e stadium van de adsorptie).

Zooals hierboven reeds is opgemerkt, is het door Imre ontwikkelde beeld niet helder en er zijn tegen zijn opvattingen wel enkele bezwaren aan te voeren. Zoo zegt Imre ⁵⁵⁾ b.v., dat het adsorptieproces van actinium (dat een lanthaan-homoloog is, en een tamelijk goed oplosbaar sulfaat vormt) aan bariumsulfaat volkomen analoog is aan dat van lood (loodsulfaat is moeilijk oplosbaar en vormt mengkristallen met bariumsulfaat). Ook al neemt men aan, dat alle vreemde ionen in het oppervlak van een ionenrooster kunnen worden opgenomen, wat zeer twijfelachtig is, (Imre beroept zich op een studie van Lennard en Jones ⁵⁶⁾), welke bewezen, dat de ionen in het oppervlak eenigszins andere afmetingen hebben dan die in het inwendige van het kristal), dan is nog niet in te zien, dat deze vreemde ionen onafhankelijk van hun lading en afmeting in het inwendige van het kristal kunnen worden ingebouwd. (2e tot 3e stadium van de adsorptie).

Den wetten der mengkristalvorming wordt hierbij dan toch wel ruw geweld aangedaan. Er zijn ook tegenstrijdigheden in Imre's eigen opvattingen. We lezen b.v. ⁵⁷⁾: „Offenbar macht sich die noch *ziemlich langsam* vor sich gehende Dehydratation des Actiniums bei der Adsorption von Aktinium an Bariumsulfat in diesem Sinne geschwindigkeitsbestimmend. (Weitgehende Unabhängigkeit von den Diffusionsverhältnissen)“.

Aan den anderen kant zegt hij later ⁵⁸⁾: „Nach den neueren Untersuchungen wird also das Dehydrations-gleichgewicht auch bei leicht löslichen Adsorptionsverbindungen *schnell* erreicht, und alle experimentell festgestellten Zeiteffekte sind nur der Umkristallisation des Adsorbens zu zu schreiben“. Daarbij is de *waarschijnlijkheid* van de ionendehydratatie aan het grensvlak een voor de geheele „adsorptieverbinding“ karakteristieke grootheid; zij is groot bij moeilijk oplosbare en klein bij gemakkelijk oplosbare adsorptieverbindingen en hangt waarschijnlijk slechts op ondergeschikte wijze van de bijzondere structuur van het oppervlak af. Toch zegt Imre nog in dezelfde mededeeling (p. 334—336): „Beobachtungen über die Gültigkeit van Gleichung I bei verschiedenen Diffusionsgeschwindigkeiten scheinen den Schluss zuzulassen, dass auch in den Systemen BaSO₄-Act⁺⁺⁺ etc. die Ionen-dehydratation der *langsamste* Teilvorgang ist“.

Het lijkt me nu zeer moeilijk, op grond van het beperkte experimenteele materiaal van Imre een algemeen geldige kinetiek van adsorptieprocessen

af te leiden. We hebben in het vorige hoofdstuk reeds gezien, dat men tusschen verschillende soorten van ionenadsorpties onderscheid moeten maken. Eén der voordeelen der radioactieve methode ter bestudeering van oppervlakteverschijnselen is, dat men met uiterst kleine sporen van te adsorbeeren ionen kan werken, zoodat het oppervlak door de adsorptie niet verandert. Aan den anderen kant brengt een dergelijke methode het nadeel met zich, dat men de geadsorbeerde hoeveelheid van verschillende ionen alleen bij uiterst kleine concentraties in de oplossing vergelijkt. Terwijl dan de orde der adsorptie van verschillende ionen dezelfde kan zijn, bewijst dit geenszins, dat de soort adsorptie ook dezelfde is. Wanneer men b.v., zooals Imre deed, de adsorptie van actinium aan zilverjodide bepaalt, kan men uit de onderzoeken van Verwey en Kruyt wel met zekerheid afleiden, dat hier een uitwisselingsadsorptie (tegen H⁺ of K⁺ in de buitenlaag) optreedt, (vergelijk het vorige hoofdstuk), welke alleen tot de actieve plaatsen in het oppervlak beperkt blijft. Bestudeeren we daarentegen de adsorptie van ThB (lood) aan lood- of bariumsulfaat, dan nemen alle roosterkationen in het oppervlak aan de kinetische uitwisseling deel. Iets analoogs geldt voor de adsorptie van het mengkristalvormende radium aan bariumsulfaat. Merkwaardigerwijze zegt Imre ⁵⁹⁾ zelf in een noot, dat de adsorptie van actinium aan bariumsulfaat, welk laatste veel actieve plaatsen bevat, even groot als of grooter is dan die van lood. Maakt men het oppervlak gaandeweg kleiner, b.v. door een rekristallisatieproces, dan neemt de adsorptie van actinium in vergelijking met die van lood hoe langer hoe meer af. Waarschijnlijk wisselt ook hier het actinium aan actieve plaatsen tegen geadsorbeerde vreemde kationen uit, terwijl het lood over het geheele oppervlak kan worden vastgelegd. Hieruit blijkt wel duidelijk, dat de adsorpties van lood en actinium aan bariumsulfaat niet vergelijkbaar zijn. Uit het verloop der adsorptie van actinium met de temperatuur blijkt ook duidelijk, dat geen mengkristalvorming plaats heeft, m.a.w. dat het derde stadium der adsorptie hier niet voorkomt. Juist deze mengkristalvorming is door Imre uitvoeriger bestudeerd. Wij stellen ons nu voor, dat in dergelijke gevallen de adsorptie in 2 stadia verloopt.

Vroeger (zie het vorige hoofdstuk) hebben we reeds de veronderstelling gemaakt, dat een kristalrooster, dat in evenwicht met de verzadigde oplossing is, een laag gehydrateerde roosterionen in de grenslaag bevat. Voegt men b.v. bij een loodsulfaat suspensie ThB, dan zal het evenwicht tusschen deze laag en de oplossing snel worden bereikt, en wel heeft de verdeling van het actieve lood plaats volgens de vergelijking:

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

Evenwel is hiermee het proces niet ten einde gekomen. Er is ook een kinetische uitwisseling tusschen de loodionen in de gehydrateerde laag en die in het oppervlak. Loodionen uit het laatste gaan in oplossing, terwijl andere ionen uit de gehydrateerde laag in het oppervlak van het rooster terecht komen. De snelheid van dit laatste proces zouden we de

⁵⁵⁾ L. Imre, Z. physik. Chem. A 164, 337 (1933).

⁵⁶⁾ J. E. Lennard en Jones, Z. Kristall. 75, 215 (1930).

⁵⁷⁾ L. Imre, Z. Elektrochem. 38, 538 (1932).

⁵⁸⁾ L. Imre, Z. physik. Chem. A 164, 341 (1933).

⁵⁹⁾ L. Imre, Z. Elektrochem. 38, 539 (1932).

ware kristallisatiesnelheid van loodsulfaat willen noemen. Wanneer dit eenvoudige beeld juist is, en het oppervlak van loodsulfaat in evenwicht met de verzadigde oplossing met een monatomaire laag van gehydrateerde lood- en sulfaationen is bedekt, dan moeten we vinden, dat in den eindevenwichtstoestand de hoeveelheid ThB „geadsorbeerd” in de gehydrateerde laag gelijk is aan de hoeveelheid, welke in het oppervlak van het rooster is gekomen. Bij zeer langen tijd van schudden zullen natuurlijk ook lagen, onder het oppervlak gelegen, aan de kinetische uitwisseling kunnen deelnemen, zoodat na oneindig langen schudtijd het ThB zich homogeen in het kristal zal verdeelen. Wanneer we met kristallen werken, welke weinig actieve plaatsen bevatten, is deze omkristallisatie zoo langzaam, dat we haar kunnen verwaarlozen. We zullen hieronder nu zien, dat de mathematische analyse van Imre's resultaten een fraaie bevestiging van onze voorstelling oplevert. Bij de adsorptie van ThB of Ra aan BaSO_4 zijn de verschijnselen analoog aan die, welke voor de adsorptie van lood aan loodsulfaat zijn beschreven. Evenwel zal nu de hoeveelheid ThB (of Ra) in de gehydrateerde laag niet dezelfde zijn, als die na het bereiken van het totale adsorptie-evenwicht in de oppervlakte-laag. Bij de adsorptie van zure kleurstoffen aan lood- en bariumsulfaat wordt de eindevenwichtstoestand zeer snel bereikt. Dit is ook te verwachten; de kleurstoffen verdringen de sulfaationen in de gehydrateerde laag, welk proces zeer snel plaats vindt. Daar de kleurstoffen niet in het rooster van de genoemde sulfaten passen, is het adsorptieproces na de verdringing in de gehydrateerde laag ten einde gekomen.

Terloops zij hier opgemerkt, dat onze voorstellingswijze een ongedwongen verklaring geeft van het feit, dat de kristallisatiesnelheid van ionogene kristallen boven een bepaalde roersnelheid onafhankelijk van de laatste wordt. Wanneer gedurende de kristallisatie zeer snel wordt geroerd, is de diffusiesnelheid groot en de adsorptie van roosterionen in de gehydrateerde laag vindt praktisch momentaan plaats. De kristallisatie zelf; d.i. de dehydratie der roosterionen, waarbij deze een nieuwe laag op het oppervlak vormen, is een veel langzamer verlopend proces. Dientengevolge blijft het oppervlak steeds met een laag gehydrateerde roosterionen bedekt en wordt de kristallisatiesnelheid onafhankelijk van de roersnelheid, wanneer de laatste groot genoeg is.

De door Imre gegeven mathematische analyse zijner resultaten levert een objectieve bevestiging van onze opvattingen betreffende de kinetiek der adsorptie, althans in die gevallen, waar mengkristalvorming optreedt. Daar Imre zelf belangrijke conclusies uit zijn analyses trekt, willen we zijn afleidingen in beknopten vorm weergeven, doch vestigen er de aandacht op, dat we aan de symbolen niet dezelfde beteekenis toekennen als Imre doet.

Reeds in zijn eerste studiën wees Imre⁵³⁾ er op, dat de totale adsorptie van een ion door superpositie van 2 monomoleculaire reacties kan worden voorgesteld:

$$Y - Y_{\infty} = A_1 e^{-\alpha_1 t} + A_2 e^{-\alpha_2 t} \quad (1)$$

Y is hierbij de concentratie van het ion na den tijd t, Y_{∞} de evenwichtsconcentratie aan het einde van het proces.

A_1 , A_2 , α_1 en α_2 zijn constanten. Imre neemt aan, dat α_2 de snelheid van den overgang van het eerste

stadium der adsorptie naar het tweede voorstelt (dus overgang van den gehydrateerden toestand naar het oppervlak van het rooster) en α_1 die van het tweede naar het derde stadium (overgang van de ionen in het oppervlak naar het inwendige van het rooster).

Noemt men de totale hoeveelheid van het te adsorbeeren ion 1, dan is de geadsorbeerde hoeveelheid x:

$$x = 1 - y.$$

De hoeveelheid van het ion, dat in het 2e stadium is geadsorbeerd, is:

$$x^0_1 = 1 - y^0_1$$

x^1_2 stelt de hoeveelheid geadsorbeerd ion voor, dat in den eindtoestand is geadsorbeerd (dus de totale hoeveelheid):

$$x^1_2 = 1 - y^0_2$$

en de hoeveelheid x^0_2 in het 3e stadium geadsorbeerd, is

$$x^0_2 = x^1_2 - x^1_1;$$

waarin x^1_1 de adsorptie in de eerste phase aan het einde van het proces voorstelt.

Met behulp van graphische of mathematische analyse zijn x^0_1 en x^1_2 uit de experimentele gegevens af te leiden. Zoo vond Imre⁶⁰⁾ b.v. voor de adsorptie van lood (ThB) aan loodsulfaat in 4×10^{-3} N salpeterzuur bij:

$$40^\circ: A_1 = 0.15; A_2 = 0.425 \quad \alpha_1 = 8.82 \times h^{-1}; \alpha_2 = 1.10 \times h^{-1}$$

$$\begin{array}{ll} x^0_1 = 24\% & y^0_1 = 76\% \\ x^1_2 = 39\% & y^0_2 = 61\% \end{array}$$

$$50^\circ: A_1 = 0.152; A_2 = 0.425; \alpha_1 = 24.7 \times h^{-1}; \alpha_2 = 1.74 \times h^{-1}$$

$$\begin{array}{ll} x^0_1 = 22.3\% & y^0_1 = 77.7\% \\ x^1_2 = 37.5\% & y^0_2 = 62.5\% \end{array}$$

Hieruit heb ik berekend hoe groot x^1_1 en x^0_2 bij 40° en 50° zijn, (x^1_1 stelt de adsorptie in percenten in de eerste phase aan het einde van het proces voor.

$$40^\circ: \frac{x^0_1}{y^0_1} = \frac{24}{76} = 0.314.$$

In den eindevenwichtstoestand is $y^1_2 = 61\%$, dus de corresponderende hoeveelheid

$$\begin{array}{l} x^1_1 = 61 \times 0.314 = 19\% \\ \text{en } x^0_2 = 39 - 19 = 20\% \end{array}$$

$$50^\circ: \frac{x^0_1}{y^0_1} = \frac{22.3}{77.7} = 0.29.$$

In den eindevenwichtstoestand vinden we dan:

$$\begin{array}{l} x^1_1 = 18.1\% \\ x^0_2 = 19.4\% \end{array}$$

Deze uitkomsten zijn volkomen in overeenstemming met onze opvatting; de hoeveelheid ThB in de gehydrateerde roosterionenlaag is juist gelijk aan die in de oppervlaklaag.

Bovendien volgt uit het bovenstaande, dat men bij de bepaling van het specifiek oppervlak van loodsulfaat volgens de methode van Paneth en Vorwerk moet trachten, om x^0_1 of x^1_2 uit de adsorptie-tijd-curve af te leiden. We vinden dan n.l., dat

$$\text{Pb}_{\text{opp}}^{++} = \frac{x^0_1}{y^0_1} \text{Pb}_{\text{opl}}^{++} = \frac{x^0_2}{y^1_2} \text{Pb}_{\text{opl}}^{++} = \frac{x^0_2}{2y^1_2} \text{Pb}_{\text{opl}}^{++}$$

Waarschijnlijk zijn dus zoowel de door Paneth en Vorwerk (3 minuten schudden) als door Kolthoff en Rosenblum (1 uur schudden) berekende waarden

⁶⁰⁾ L. Imre, Z. physik. Chem. A 164, 333 (1933).

van het specifiek oppervlak van loodsulfaat wat te groot.

Het specifiek oppervlak van loodsulfaat is natuurlijk onafhankelijk van de temperatuur. Wanneer onze opvattingen juist zijn, moet $Pb^{++}_{opp.}$ volgens de hierboven gegeven uitdrukking berekend, niet met de temperatuur veranderen. De waarden van $\frac{x_1^0}{y_1^0}$ zijn door Imre bij 0°, 10°, 20°, 30°, 40° en 50° bepaald (bij de laatste twee temperaturen ook x_2^0 en y_2^0). In de volgende tabel geven we het specifiek oppervlak, uit Imre's gegevens bij verschillende temperaturen berekend ($Pb^{++}_{opp.} = \frac{x_1^0}{y_1^0} Pb^{++}_{opl.}$)

Tabel 8. Specifiek oppervlak van loodsulfaat in 0.004 N salpeterzuur bij verschillende temperaturen.

Temperatuur	$\frac{x_1^0}{y_1^0}$	Oplosbaarheid ⁶¹⁾ PbSO ₄ ; mg Pb in 40 cm ³	Specifiek oppervlak mgPb per 1 g PbSO ₄
0°	32.4/67.6 = 0.479	1.18	0.57
10°	30.7/69.3 = 0.443	1.38	0.61
20°	29.3/70.7 = 0.414	1.57	0.65
30°	27.0/73.0 = 0.370	1.77	0.655
40°	24/76 = 0.314	1.97	0.62
50°	22.3/77.7 = 0.29	2.16	0.62

Inderdaad blijkt het specifiek oppervlak, bij verschillende temperaturen bepaald, constant te blijven.

Bij de adsorptie van ThB (= Pb⁺⁺) of ThX (= Ra⁺⁺) aan bariumsulfaat is x_1^1 natuurlijk niet meer gelijk aan x_2^0 .

We berekenen uit Imre's ⁶²⁾ proeven voor de adsorptie van ThX en ThB aan bariumsulfaat bij verschillende temperaturen de volgende waarden.

Tabel 9.

Adsorptie ThX aan BaSO₄ bij verschillende temperaturen.

Temp.	$\frac{x_1^0}{y_1^0}$	y_2^1 in %	x_2^1 in %	$\frac{x_1^1}{y_1^1}$ aan het einde v. h. adsorptie- proces in %	x_2^0 in %
0°	$\frac{52.3}{47.7} = 1.1$	24.2	75.8	26.6	49.2
10°	$\frac{47.6}{52.4} = 0.91$	27.4	72.6	24.9	47.7
20°	$\frac{42.6}{57.4} = 0.74$	30.9	69.1	22.8	46.3
30°	$\frac{38.8}{61.2} = 0.63$	35.2	64.8	22.2	42.6
40°	$\frac{34.1}{65.9} = 0.52$	37.4	62.6	19.5	43.1

⁶¹⁾ De oplosbaarheid van loodsulfaat in 0.004 n salpeterzuur bij verschillende temperaturen is niet bekend. Uit eigen waarnemingen en die van H. H. Willard en J. L. Kassner, J. Am. Chem. Soc. 52, 2402 (1930), hebben we de oplosbaarheid in 0.004 n HNO₃ bij 25° geïnterpoleerd. Verder is aangenomen, dat de relatieve verandering der oplosbaarheid van loodsulfaat met de temperatuur dezelfde is in water als in 0.004 n salpeterzuur. De gegevens over de verandering der oplosbaarheid van loodsulfaat met de temperatuur in water zijn ontleend aan Seidell, Solubility of inorganic and organic compounds, I, 363.

⁶²⁾ L. Imre, Z. physik. Chem. A 164, 364 (1933).

Tabel 10.

Adsorptie ThB aan BaSO₄ bij verschillende temperaturen.

Temp.	$\frac{x_1^0}{y_1^0}$	y_2^1 in %	x_2^1 in %	$\frac{x_1^1}{y_1^1}$ aan het einde v. h. adsorptie- proces in %	x_2^0 in %
0°	$\frac{61.5}{38.5} = 1.6$	21.5	78.5	34.4	44.1
10°	$\frac{56.9}{43.1} = 1.32$	21.1	78.9	27.8	51.1
20°	$\frac{55.6}{44.4} = 1.25$	21.4	78.6	26.7	51.9
30°	$\frac{51.1}{48.9} = 1.04$	21.9	78.1	22.8	55.3
40°	$\frac{49.9}{50.1} = 1.00$	21.6	78.4	21.6	56.8

Zoowel bij de adsorptie van ThX als van ThB aan bariumsulfaat vindt men uit de cijfers van Imre, dat bij het eindevenwicht ongeveer twee maal meer Ra- resp. Pb-ionen in de oppervlaktelaag zijn ge-adsorbeerd dan in de gehydrateerde laag. Over de relatieve adsorbeerbaarheid van het Ra en Pb in vergelijking met die van Ba geven de bovengenoemde cijfers niet direct uitsluitsel.

Toch kan men uit de verandering der adsorbeerbaarheid met de temperatuur volgens Imre (l.c. 1933) wel eenige conclusies dienaangaande trekken.

De adsorbeerbaarheid wordt in eerste instantie bepaald door de adsorptiewarmte en het adsorptievolumen. De adsorbeerbaarheid van een gas aan een vast lichaam kan quantitatief tot uitdrukking worden gebracht door Boltzmann's vergelijking:

$$\frac{x}{y} = \frac{\Delta v}{V} e^{\frac{\epsilon}{RT}} \dots \dots \dots (2)$$

x is de geadsorbeerde, y de in de gasfase gebleven hoeveelheid; Δv en V stellen adsorptievolumen en het volumen der gasfase voor; ϵ , R en T zijn resp. de adsorptie-energie, de gasconstante en de absolute temperatuur.

In de door Imre onderzochte gevallen (Pb⁺⁺ en Ra⁺⁺ aan BaSO₄; Pb⁺⁺ aan PbSO₄ en PbI₂) passen de geadsorbeerde ionen in het rooster van het adsorbens, ze hebben dus vrijwel dezelfde afmeting als de gelijksoortige roosterionen. Daarom kon Imre aannemen, dat het adsorptievolumen Δv konstant en van de temperatuur onafhankelijk is (natuurlijk met deze conditie, dat het adsorbens eventueel zijn kristalwatergehalte niet met de temperatuur verandert).

Bij de verdeling van ThB tusschen oppervlak en loodzout geldt volgens Paneth en Vorwerk

$$\frac{x}{y} = \frac{X}{Y} \dots \dots \dots (3)$$

X is het specifiek oppervlak, dat bij verschillende temperaturen constant is; Y is de hoeveelheid lood in oplossing.

Uit (2) en (3) volgt dan, dat

$$\frac{x}{y} = K e^{-\frac{L}{n} \cdot \frac{1}{RT}} \dots \dots \dots (4)$$

waarin K een constante is, L de oplossingswarmte van het zout per grammelecuul, en n het aantal ionen voorstelt, waaruit het zout is opgebouwd (PbSO₄: n = 2; PbI₂: n = 3 enz.). Door vergelijking van (2) en (4) vindt men:

$$\varepsilon = -\frac{L}{n} \dots \dots \dots (5)$$

of in woorden: De adsorptie-energie van een roosterion is gelijk aan het n deel van de negatieve oploswarmte, waarbij n het aantal ionen is, waaruit het zout is opgebouwd. Wij volgen Imre niet verder bij zijn afleidingen betreffende de adsorbeerbaarheid van grootere hoeveelheden (macrohoeveelheden) roosterionen, omdat hij hierbij de adsorbeerbaarheid van het „roostervreemde” ion (b.v. nitraat, of benzoaat of sulfaat bij de adsorptie der corresponderende zilverzouten aan zilverjodide) buiten beschouwing laat.

Imre heeft zijn hierboven gegeven afleidingen op onafhankelijke wijze trachten te toetsen. Uit zijn proeven berekende hij een adsorptiewarmte van Pb^{++} aan loodsulfaat van -1.57 kcal; in goede overeenstemming met de waarde, uit de oploswarmte van loodsulfaat gevonden: $-\frac{L}{n} = 1.65$.

Voor loodjodide berekende hij uit zijn proeven een adsorptiewarmte van 4.5 (de waarden schommelen nogal sterk in de verschillende temperatuurtrajecten), terwijl $-\frac{L}{n} = \frac{13.00}{3} = 4.25$ kcal.

Met behulp van vergelijking (2) kan men uit de verandering der adsorptie met de temperatuur van radioactieve ionen aan vreemde ionenroosters de adsorptiewarmte ε_2 van het vreemde ion berekenen (aannemende, dat Δv voor de vreemde ionen en de roosterkationen hetzelfde is). Hierbij stelde Imre⁶³⁾ $\frac{x}{y}$ gelijk aan $\frac{x_0}{y_0}$ en vond voor de adsorptiewarmte van radium aan bariumsulfaat $\varepsilon_2 = 3.07$ kcal. Uit de oploswarmte van bariumsulfaat berekent men voor ε_1 (adsorptie-energie van barium aan bariumsulfaat) een waarde van

$$-\frac{L}{n} = \frac{5.368}{2} = 2.68 \text{ kcal.}$$

Radium wordt dus sterker door bariumsulfaat geadsorbeerd dan bariumionen.

Wanneer men, zoals Imre doet, met ionen werkt, welke in het rooster van het adsorbens passen (en moeilijk oplosbare verbindingen geven met het roosterion van tegengestelde lading), kan men volgens hem aannemen, dat de adsorptiewarmte van het vreemde ion $\varepsilon_2 = -\frac{L_2}{n}$, waarin L_2 de oploswarmte van de gevormde adsorptieverbinding is, en n weer het aantal ionen voorstelt, waaruit het zout is opgebouwd.

Uit zijn adsorptieproeven leidde Imre af, dat de adsorptiewarmte van lood aan bariumsulfaat gelijk is aan 2.12 kcal, terwijl $-\frac{L}{n}$ voor loodsulfaat is $\frac{3.30}{2} = 1.65$ kcal.

De overeenstemming is hier niet zoo fraai, ze is veel beter bij de adsorptie van ThB aan barium- resp. loodnitraat.

Uit het bovenstaande volgt op overtuigende wijze, dat men het specifiek oppervlak van barium- en strontiumsulfaat uit de adsorptie van radioactieve

indicatoren, welke niet met het roosterkation isotoop zijn, niet zoo gemakkelijk kan afleiden, als F. Paneth en W. Thimann⁶⁴⁾ aannemen:

$$\frac{ThB_{opp.}}{ThB_{opl.}} k = \frac{Ba_{opp.}}{Ba_{opl.}}$$

k stelt hier de verhouding der oplosbaarheden van lood- en bariumsulfaat voor. In de eerste plaats toch hebben we er weer rekening mee te houden, dat de adsorptie van lood aan bariumsulfaat in 2 stadia plaats heeft en dat na een korten schudtijd de eindevenwichtstoestand niet is bereikt. Bovendien is in deze gevallen de hoeveelheid ThB, welke in de gehydrateerde laag is geadsorbeerd (1e stadium) niet gelijk aan die in de oppervlaktelaag (2e stadium). In de tweede plaats blijkt uit de onderzoeken van Imre, dat de relatieve adsorbeerbaarheid van barium en thorium B aan bariumsulfaat niet eenvoudig is bepaald door de verhouding der oplosbaarheden van barium- en loodsulfaat, zoals Paneth en Thimann aannemen.

Uit vergelijking (2) kan men nu de relatieve adsorbeerbaarheid van lood, resp. radiumionen ten opzichte van bariumionen berekenen (we nemen weer aan, dat Δv voor deze drie ionen gelijk is).

$$\left(\frac{x}{y}\right)_{Ba} = \frac{\Delta v}{v} e^{\frac{\varepsilon_{Ba}}{RT}}$$

$$\left(\frac{x}{y}\right)_{Pb} = \frac{\Delta v}{v} e^{\frac{\varepsilon_{Pb}}{RT}}$$

$$\log \left(\frac{x}{y}\right)_{Ba} - \log \left(\frac{x}{y}\right)_{Pb} = 0.43 \frac{\varepsilon_{Ba} - \varepsilon_{Pb}}{RT}$$

$$\log x_{Ba} = \log y_{Ba} + \log \left(\frac{x}{y}\right)_{Pb} + 0.43 \frac{\varepsilon_{Ba} - \varepsilon_{Pb}}{RT} \quad (6)$$

x_{Ba} stelt hier het specifiek oppervlak van bariumsulfaat voor, y_{Ba} de hoeveelheid bariumionen in de oplossing (indien men met een verzadigde suspensie in water werkt, dus corresponderend met de oplosbaarheid); $\left(\frac{x}{y}\right)_{Pb}$ wordt experimenteel gevonden uit de verdeling van het ThB tusschen oppervlak en oplossing.

We hebben gezien, dat ε_{Ba} en ε_{Pb} uit de oploswarmte van barium- en loodsulfaat kunnen worden berekend (zie verg. 5), zoodat de term $0.43 \frac{\varepsilon_{Ba} - \varepsilon_{Pb}}{RT}$ nu ook is gegeven

De zoo gevonden waarde stemt echter niet fraai overeen met die, welke Imre uit de verandering der adsorptie van ThB met de temperatuur afleidde. Hij vond op deze wijze, dat

$$e^{\frac{\varepsilon_{Pb} - \varepsilon_{Ba}}{RT}} = \lambda = 0.64 (20^\circ) \dots \dots (7)$$

Op analoge wijze vond hij voor de adsorptie van radium aan bariumsulfaat $\lambda = 2.8$. Beide waarden zijn berekend voor de adsorptie in het eerste stadium der adsorptie en gelden dus niet voor het eindevenwicht. Imre beschouwt de hierboven gegeven cijfers als voorloopig en kondigt meer uitvoerige onderzoeken aan. In ons eigen werk zijn we op het oogenblik geïnteresseerd in de bepaling

⁶³⁾ L. Imre, Z. physik. Chem. A 164, 364 (1933).

⁶⁴⁾ F. Paneth en W. Thimann, Ber. 57, 1215 (1924).

van het specifiek oppervlak van bariumsulfaat, en andere moeilijk oplosbare ionogene neerslagen. We hopen daarbij den factor λ op één van Imre's methode onafhankelijke wijze te bepalen.

Imre's beschouwingen zijn van groot belang in verband met de wetmatigheden der mengkristalvorming (vergelijk hiermee het volgende hoofdstuk). Vergelijking (6) geeft de relatieve adsorbeerbaarheid van lood- (of radium-) ionen ten opzichte van bariumionen aan het oppervlak van een bariumzout weer. Wanneer men een bariumzout betrekkelijk langzaam bij aanwezigheid van een weinig lood- of radiumionen laat kristalliseeren (de kristallatiesnelheid is van grooten invloed op de verdeling van de microcomponent tusschen oplossing en kristal; in het volgende hoofdstuk komen we hierop nader terug), zoodat er gedurende de kristallisatie adsorptie-evenwicht is, dan volgt uit (6), dat:

$$\frac{dx_1}{y_1} : \frac{dx_2}{y_2} = e^{\frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_2}{RT}} \dots (8)$$

1 en 2 stellen de lood- resp. bariumionen voor. Door integratie wordt dan bij constante temperatuur gevonden:

$$\log \frac{a-x_1}{a} = e^{\frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_2}{RT}} \log \frac{b-x_2}{b} \dots (9)$$

a is de totale hoeveelheid van ion 1 in het systeem, b die van ion 2; x_1 de hoeveelheid geprecipiteerd ion 1, x_2 die van ion 2. Vergelijking (9) is nu identiek met die, welke A. Doerner en W. H. Hoskins⁶⁵⁾ bij hun klassiek werk over de verdeling van radium bij de kristallisatie van bariumsulfaat hebben afgeleid:

$$\log \frac{a-x_1}{a} = \lambda \log \frac{b-x_2}{b} \dots (10)$$

De verdeelingscoëfficiënt λ in de vergelijking van D. en H. krijgt dus een duidelijk omlijnde fysische beteekenis:

$$\lambda = e^{\frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_2}{RT}} \dots (11)$$

en kan uit de adsorptieenergie van het roosterion en het mengkristalvormende ion aan het moederkristal worden berekend. Voor de verdeling van radium tusschen bariumsulfaat en oplossing berekent Imre⁶⁶⁾ een waarde van 1.93 bij 20°, terwijl Doerner en Hoskins bij kamertemperatuur 1.7 vonden.

Bij de mengkristalvorming van loodsulfaat met bariumsulfaat berekent Imre een waarde van λ gelijk aan 0.21—0.39, terwijl H. Käding⁶⁷⁾ schommellende waarden tusschen 0.1 en 0.7 vond.

Bij het systeem bariumnitraat-loodnitraat (ThB) vond R. Mumbrauer⁶⁸⁾ bij 0° een factor $\lambda = 0.33$, terwijl Imre in fraaie overeenstemming hiermee 0.336 berekent.

Samenvatting:

1. Imre's voorstelling, dat alle ionen door een ionenrooster op gelijksoortige wijze worden geadsor-

beerd, en dat deze adsorptie door dezelfde wetmatigheden worden bepaald, is niet te aanvaarden. Het beeld, dat Imre over de verschillende stadia der adsorptie ontwikkelt, kan ook niet juist zijn.

2. Imre's resultaten geven een fraaie bevestiging van het beeld, dat we van de stadia der adsorptie hebben ontworpen. In het eerste stadium der adsorptie aan zuivere ionenroosters heeft een snelle verdringing van roosterionen door vreemde ionen met hetzelfde ladingsteeken in de gehydrateerde roosterionenlaag in het grensvlak plaats. Past het geadsorbeerde ion in het rooster van het kristal, dan zal het van de gehydrateerde laag uit met ionen in het oppervlak kunnen uitwisselen. Deze kristallisatie (2e stadium der adsorptie) is een langzaam proces. Is het geadsorbeerde ion identiek met het roosterion (ThB en loodsulfaat) dan moet in den evenwichtstoestand de hoeveelheid ThB, welke in de gehydrateerde laag is geadsorbeerd, gelijk zijn aan die in de oppervlaktelaag; is het geadsorbeerde ion niet identiek met het roosterion (Pb resp. Ra aan BaSO₄), dan geldt deze wetmatigheid niet meer. De juistheid der genoemde conclusies blijkt uit Imre's experimenteele werk en uit onderzoekingen, welke in ons laboratorium worden uitgevoerd.

3. Imre's onderzoekingen zijn van groot belang voor een studie der wetmatigheden bij de mengkristalvorming. Hij leidt een verband af tusschen de relatieve adsorbeerbaarheid van een roosterion en een vreemd ion enerzijds, en de oploswarmte van den macrocomponent en den mengkristalvormenden microcomponent anderzijds.

4. Bij de berekening van het specifiek oppervlak van ionogene neerslagen uit de adsorptie van radioactieve ionen, welke niet isotoop zijn, doch wel in het rooster passen, geeft de eenvoudige uitdrukking van Paneth en Thimann geen juiste resultaten.

Minneapolis, School of Chemistry, University of Minnesota.

EEN ONVERDIEND VERWIJT.

Het is mij werkelijk niet recht duidelijk wat Prof. van Romburgh kan hebben gebracht tot het schrijven van zijn philippica tegen mijn woorden, op de Alg. Verg. te Leiden gesproken. Iets persoonlijks kan hij daarin onmogelijk hebben gelezen: mijn woorden waren tegen niemand in het bijzonder gericht en wel allermint tegen hem; van eenige blaam, in 't bijzonder tegen de Nederlandsche chemici, waren zij volkomen vrij. Zij waren en wilden niet anders zijn dan een klop op het geweten van hen, die, mogelijk zonder het te beseffen, zich laten gebruiken tot werkzaamheden, die gericht zijn op, en ten goede komen aan de oorlogsindustrieën, eenschoen dus, om aan te trekken als hij past. De kern van Prof. v. R.'s betoog zie ik in zijn poging tot bescherming van die vakgenooten, die het inderdaad niet beseffen, deels omdat hun werkkring ligt in wat de schr. „vredesbedrijven” noemt (metaal-industrie), anderdeels, omdat zij het niet beseffen willen en zich voorhouden, dat de met hun steun

⁶⁵⁾ A. Doerner en W. H. Hoskins, J. Am. Chem. Soc. 47, 625 (1925).

⁶⁶⁾ L. Imre, Z. physik. Chem. A 164, 367 (1933).

⁶⁷⁾ H. Käding, Dissertation Berlin, 1931; N. Riehl en H. Käding, Z. physik. Chem. A 149, 180 (1930).

⁶⁸⁾ R. Mumbrauer, Z. physik. Chem. A 156, 113 (1931).

vervaardigde stoffen toch immers met vreedzame doeleinden worden gemaakt, maar „toevallig (!) ook voor oorlogsdoeleinden kunnen dienen”. Wat de eerste groep betreft, wil ik den heer v. R. gaarne geruststellen: het zijn zonder twijfel niet deze chemici, tegen wie mijn woorden behoeften te worden gericht. Het zijn andere machten dan zij, die de door hen gevonden voortreffelijke metaalsoorten tot vernielingswapens omsmeden: ieder onzer weet wel bij benadering, wie aan Japan en China tegelijkertijd, wie aan beide vechtende Z. Amerikaansche staten de wapens en munitie levert, wie in den grooten oorlog metalen aan Duitschland verschaft, waardoor de strijd langer kon worden doorgezet, ten koste van duizenden menschenlevens. Wat de tweede groep aangaat: ik besef volkomen het penibele van de zeker niet zeldzame gevallen, waarin de chemicus geraakt, indien hij (bijv. in de door Prof. v. R. genoemde gevallen van chloor en blauwzuur) beseffen gaat, dat het met zijn hulp bereide en misschien verbeterde product op de lijst van oorlogsmaterialen is verdwaald en misschien in 's Rijks magazijnen opgeslagen ligt te wachten om den „vijand” dood en verderf te brengen. Tot hen vooral ging mijn woord, een woord van deernis eerder dan van blaam, omdat hun positie lang niet prettig moet zijn, zoodra hun geweten gaat spreken. Wil men het mij euvel duiden, dat ik hun een spiegelkje voorhield?

Anders is het met een nog niet genoemde categorie onzer vakgenooten, die zich leenen tot het zoeken naar en bereiden van chemicaliën, die zonder twijfel voor geen ander doel dan oorlogsvoering geschikt en bestemd zijn. De hoofdredacteur had het werkelijk niet beter kunnen arrangeeren dan hij deed, toen hij het artikel van den heer Hackmann tegelijk met het protest van Prof. van R. opnam! Het ontslaat mij van de moeite om de bedoelde groep nader te omschrijven en duidelijk te maken wat den chemicus-in-het-algemeen den „kwaden reuk” bezorgde, waarvan ik sprak. Over de rechtvaardigheid van dit oordeel liet ik mij niet uit, anders dan door te zeggen, dat ik zelf het hieromtrent te maken verwijt met gebogen hoofd zou moeten incasseeren. Maar ik kan met geen mogelijkheid gelooven, dat Prof. van R. zelf zich in ernst door mijn woord heeft getroffen gevoeld, omdat hij explosiva gevonden en bestudeerd heeft en middelen tracht te vinden om hun werking te neutraliseeren! Maar wel moge het bovengenoemde artikel hem leeren (indien hij dat nog niet wist, wat ik bijna niet kan aannemen), dat ik terecht mocht zeggen, dat de chemische wetenschap zich besmet moet gevoelen door den (omgekeerden) Mefisto-geest, die „stets das Gute will und stets das Böse schafft”. En ik ben vast overtuigd, dat ook hij dat betreurt, zooals ik dat doe.

Ten slotte nog een woord over de vraag, of de Voorzitter onzer vereeniging zich in een Alg. Vergadering een persoonlijk woord mag veroorloven als ik gesproken heb. Het ware inderdaad eenvoudiger en meer volgens de goede gewoonte geweest, indien ik het had nagelaten, en vrees voor onnoodige herhaling behoeft men dan ook niet te koesteren. Maar in een tijd als deze, waarin bij zooveel duizenden een moordende angst rondwaart

voor komende verschrikkingen, waaraan onze wetenschap toch zeker in eenigen vorm debet is (het vaak gehoorde gezegde: zonder chemie geen oorlog, is niet heelemaal zinneloos); nu de noodkreet naar bezinning onder de volken luider en dringender wordt, nu wordt voor mij een „goede gewoonte” een als het moet te verwaarloozen futilliteit en heb ik mij volkomen verantwoord gevoeld, daarmee te breken en rondweg te zeggen, wat ik op het hart had. „Indien het hart tot spreken dringt, zoo spreek!” geldt ook voor den Voorzitter der Ned. Chemische Vereeniging.

JAN SMIT.

(Discussie gesloten).

HET VIJF-EN-TWINTIG-JARIG DOCTORSJUBILEUM.

DR. A. WIJNBERG 28 JUNI 1909—28 JUNI 1934

door

G. VAN ITERSOM JR.

De groote bescheidenheid van den jubilaris kennde, begrijp ik, dat de 28ste Juni a.s. aan velen, die dit zouden betreuren, onopgemerkt voorbij zou gaan, indien op dien datum niet de aandacht werd gevestigd. Reden om bekendheid aan dien dag te geven, bestaat er ongetwijfeld, want al is dit lang niet zoo algemeen doorgedrongen, als het verdiende te zijn, de „doctor in de technische wetenschap”, die op a.s. Donderdag zijn zilveren feest viert, heeft zich voor de chemische industrie hier te lande en in het buitenland groote verdiensten verworven.

Toen A. Wijnberg in 1897 de Hoogere Burger-school met 5-jarigen cursus te Amsterdam had afge-loopen, ontbraken den vader de middelen om den kundigen, naar kennis hunkerenden, zoon naar de Delftsche Polytechnische School te zenden. De aanvaarding van een assistentsplaats aan de School voor Suikerindustrie te Amsterdam verzekerde den jongen man een zeer matig inkomen. Hoe veel hij ook van de toenmalige Directeuren dier School, Dr. G. Hondius Boldingh en Dr. J. K. van der Heide, die den ijverigen assistent spoedig zeer genegen waren, mocht leeren, volledige bevrediging schonk hem dit niet. Zoo zon hij op middelen om den begeerden ingenieurstitel toch te verwerven en werd het koene besluit genomen om te trachten, de voor de examens noodige practische en theoretische bekwaamheden door zelfstudie eigen te maken. Met behulp van geleende dictaten, eenige voorlichting van een financieel beter bedeelden student uit Delft, die af en toe Zondagen en vacaties in Amsterdam doorbracht, werd in 1899 het stoute plan in uitvoering genomen.

Zonder ooit een college te hebben gevolgd, en zonder ooit de leiding van een hoogleeraar bij praktisch werk te hebben genoten, slaagde A. Wijnberg er in, alle examens met uitstekend resultaat af te leggen en vrijwel in den toen normaal geldenden tijd het diploma voor scheikundig ingenieur te behalen. Deze wijze van verwerven van den titel van scheikundig ingenieur is een unicum in de annalen der Polytechnische School.

Spoedig klom Wijnberg nu op tot leeraar aan de School voor Suikerindustrie. Talrijke latere employé's

en administrateurs van suikerfabrieken in Ned.-Indië en in Nederland denken met dankbaarheid terug aan de heldere, met groot enthousiasme, door Wijnberg gegeven lessen, waarin de basis voor hun vakkennis werd gelegd. Trouwens, toen Wijnberg's werkzaamheid zich reeds op allerlei ander gebied had uitgebreid, bleef zijn liefde voor de Suikerschool onverflauwd. Hij werd in latere jaren in de Directie opgenomen en bleef tot 1922 als Directeur werkzaam.

De bijzondere capaciteiten van Wijnberg als docent trokken ook in ruimeren kring de aandacht en zoo werd Wijnberg dan ook in 1905 tot tijdelijk leeraar in de scheikunde aan dezelfde Hoogere Burgerschool benoemd, waar hij als jongen met zooveel gretigheid de lessen van zijn leermeester Dr. Doyer van Cleeff had gevolgd. Maar hoeveel waardeering en voldoening hij ook ondervond, sterker nog trokken zijn technisch-chemische neigingen hem in de richting van de industrie. Allerhande procédés werden beproefd en bestudeerd en al spoedig nam zijn werk zoodanig in omvang toe, dat hij zich genoodzaakt zag het leeraarschap op te geven.

Toen door de omzetting van de Polytechnische School in de Technische Hoogeschool de mogelijkheid was geopend, in Delft te promoveeren, besloot Wijnberg den sluitsteen op zijn studie te plaatsen. Het onderwerp van het proefschrift werd geheel van de zijde van den jongen ingenieur aangegeven; de uitwerking geschiedde vrijwel onafhankelijk van den promotor. Het proefschrift was van zulk een gehalte, dat aan den doctorstitel het praedicaat „met lof” werd verbonden.

Het valt niet te ontkennen, dat de verwachtingen omtrent de practische resultaten, die Wijnberg van zijn uitstekend proefschrift „Het rietwas en de mogelijkheid zijner technische winning” had gekoesterd, niet volledig in vervulling zijn gegaan. Ongunstige omstandigheden — o.a. geringe wasproductie van de toenmaals op Java gekweekte rietvariëteiten en de overgang van het defecatiesysteem in carbonatie- en sulfatatiesystemen — werkten bij de invoering op Java tegen. Maar de juistheid zijner denkbeelden wordt toch gedemonstreerd door het feit, dat gedurende vele jaren een fabriek in Natal volgens Wijnberg's werkwijze rietwas uit filtervuil bereid heeft. Trouwens de belangrijke toepassingen, die van wassen zijn te maken, hebben Wijnberg's belangstelling tot heden behouden en zijn bemoeiingen met de industrie van wasproducten bleven tot den huidigen dag bestaan.

Veel grootere practische successen heeft Wijnberg met de uitwerking van een ander technisch procédé kunnen boeken. Zijn studiën over ontkleuring van suikersappen deden de behoefte aan een sterk actieve ontkleuringskool gevoelen en na vele proefnemingen slaagde Wijnberg er in een zoodanige kool te bereiden, die nog steeds als een van de allerbeste der talrijke sedert gepatenteerde ontkleuringskolen wordt erkend: het noriet.

Iedere leek op chemisch gebied kent noriet als technisch of als medisch praeparaat. Over de geheele wereld is het in de chemische laboratoria een onmisbaar ontcleuringsmiddel geworden. Tallooze wetenschappelijke onderzoekingen zijn met behulp van noriet mogelijk geworden, vele hebben zelfs de eigenschappen van dit product tot onderwerp van studie

gehad. Hoe weinige deskundigen weten, dat de grondslag voor de fabricage van dit interessante materiaal door den noesten vlijt en door de technische bekwaamheden van een Nederlander is gelegd en dat de technische bereiding ook verder door hem is geperfectioneerd?

In 1912 trad Wijnberg als Directeur van de Norit-Witsuikerindustrie op; van 1918 tot 1925 was hij President-Commissaris dier Vennootschap. Het groote succes, dat zijn werk op dit gebied bekroonde, was voor Wijnberg een bron van vreugde, maar — zooals voor velen, die gedurende de na-oorlogsjaren in snel ontwikkelde industrieën werkzaam waren — bleven teleurstellingen hem niet bespaard, al stonden die ook geheel buiten de wetenschappelijk-technische problemen, waaraan hij zijn hart had verpand.

Wie dezen levensloop nagaat en ook maar eenigszins bekend is met de zware eischen, die de combinatie van het docentschap met het technisch en commercieel leiderschap van een aantal bedrijven stelt, zal niet verwonderd zijn, te vernemen, dat Wijnberg's lichamelijke krachten niet steeds tegen zijn ongewone taak opgewassen waren. Zoo werd hij dan ook tot inperking zijner werkzaamheid gedwongen. Sedert vele jaren trok hij zich gedurende de zomermaanden in de rustige omgeving van Aalsmeer terug. De betrekkelijke rust, die hij zich daar gunde, gaf hem gelukkig de oude veerkracht en gezondheid weer terug. Wie echter mocht meenen, dat die rust volkomen was, zou zich deerlijk vergissen. Niet alleen werden vele oude banden met de industrie aangehouden, ook nieuwe werden aangeknoopt. Dit kan reeds blijken uit het feit, dat Dr. Wijnberg sedert 1921 Managing Director is van de volgende, in Engeland werkende, suikerfabrieken en raffinaderijen: The English Beetsugar Corporation Ltd., The Ely Beetsugar Factory Ltd., The Ipswich Beetsugar Factory Ltd., The Kings Lyn Beetsugar Factory Ltd. The Sankey Sugar Refining Co. Ltd. Hoe vele rapporten daarvoor moeten worden bestudeerd, hoe menige reis naar Engeland moet worden ondernomen, hoe menig telefoongesprek tusschen Aalsmeer en Engeland daarvoor noodig is, weten slechts de weinige bevoorrechten, die tot de intimiteit van „t Witte Huis” te Aalsmeer werden toegelaten.

De bijzondere beteekenis van dezen Nederlander deden het mij noodzakelijk voorkomen, althans op den 28sten Juni in de filosofische rust, die Dr. Wijnberg aan den Aalsmeerder plas heeft gezocht, eenige stoornis te brengen. Het is een groot voorrecht voor mij, een man als Dr. Wijnberg als eerste promovendus te hebben gehad.

Delft, 20 Juni 1934.

BOEKAANKONDIGINGEN.

622(058)(43)

Deutsches Bergbau-Jahrbuch, 25. Jahrgang, 1934.
Wilhelm Knapp, Halle, 355 pp., 23 × 16 cm, geb.
RM. 14.50.

Dit jaarboek bevat volledige opgaven over de Deutsche mijnbouw. Alle ondernemingen, syndikaten en organisaties, die betrekking hebben op den Duitschen mijnbouw, zijn beschreven met hun eigendommen, post- en telegraaf-adres, bank, enz.; verder met de producties van de

laatste jaren, werksysteem, bedrijfsleiders, enz. Deze uitgave is derhalve van groot belang voor hen, die zich met den mijnbouw bezighouden. H. W. Herreillers.

* * *

575.17(091)

Fünfzig Jahre Chromosomentheorie der Vererbung, von Dr. Gerhard Heberer. Tübingen, F. F. Heine, 1933, 62 pp., 16 × 23 cm, 31 Abbild. im Text, RM. 4.80.

Verre van een droge opsomming te zijn, is dit boekje een uiterst helder en boeiend résumé van hetgeen gedurende de laatste vijftig jaren bekend geworden is omtrent de chromosomen als dragers van de erfelijkheid. Het boek is zeer aan te bevelen aan degenen die een algemeen overzicht over de zaak wenschen. Ook voor diegenen echter, die een diepere studie van de materie willen maken, is het, door zijn volledigheid, als inleiding uitermate geschikt. Aan de laatste categorie lezers zal de literatuurlijst, die achterin opgenomen is, groote diensten bewijzen.

P. Cohen Henriquez.

* * *

541.12(022)

Ueber heterogene Gleichgewichte chemischer Stoffe in Wissenschaft, Natur und Technik, von Prof. Dr. Ernst Jänecke. Ferd. Enke, Stuttgart, 1934, 32 pp., 16 × 25 cm, RM. 2.70.

Dit boekje verscheen als nr. 21 van de Sammlung chemischer und chemisch-technischer Vorträge. Het is recensent niet duidelijk, voor wie dit boekje geschreven is. Nadat de fasenregel populair verklaard is, waarbij het aantal fasen gelijk gesteld wordt aan het aantal aggregatietoestanden, vinden we op p. 7 al een X-P-T-figuur van water en de verschillende ijssoorten. Achtereenvolgens worden dan kort eenige voorbeelden van systemen met een, twee, drie, vier en vijf componenten behandeld, waarbij, bij de laatsten, zelfs gebruik gemaakt wordt van drie-dimensionale projecties van vier-dimensionale figuren.

Jac. Stuurman.

CHEMISCHE KRINGEN.

Chemische Kring „Limburg“. Op 17 Mei j.l. hield de Kring de laatste vergadering in dit seizoen. Na de behandeling van eenige huishoudelijke punten der agenda werden twee mededeelingen gedaan. Ir. Cl. G. Driessen (Maastricht) sprak over: „De distributie van droog gas“. Aan het lichtgas worden tegenwoordig hogere eischen gesteld dan vroeger, hoofdzakelijk in concurrentie met de electriciteit. Naast de voldoende en zoo veel mogelijk constante calorische waarde zijn andere eischen gekomen, o. a. ook die van het droog zijn. Het gehalte aan waterdamp moet zoo laag zijn, dat het dauwpunt ligt beneden de temperatuur van den bodem. Het watergehalte van het gas veroorzaakt corrosieverschijnselen. De corrosie in het buizenet heeft allerlei onaangename gevolgen, o. a. roestvorming, verstopping der buisleiding; het vliegstof der corrosieproducten verstopt de gloeikousjes, enz. Er bestaan verschillende systemen om het gas te drogen, b. v. het wasschen door een hygroscopische stof. Aan de hand van eene schematische tekening laat spreker zien, hoe het gas van de Staatsmijnen naar onze gemeente komt. Het gas stroomt voor de distributie door allerlei met water gevulde apparaten, waardoor het ruimschoots gelegenheid had vochtig te worden en aanleiding kan geven tot de bovengenoemde bezwaren. Het gas van de Staatsmijnen komt vrij droog te Maastricht aan; het is dus zaak te zorgen, dat het zoo droog mogelijk blijft. In de schematische tekening laat spreker nu zien, hoe het gas niet eerst in den natten gashouder (die als voorraadreservoir dient) wordt bewaard en daarna wordt gedistribueerd, maar hoe het gas van de Staatsmijnen als 't ware tegen het gas in den houder stroomt; het gas in den houder dient als een soort buffer. Alleen bij hoog gasverbruik (spitsuren, enz.) gaat de gashouder suppleeren en dat gas is natuurlijk vochtig. In een etmaal wordt gedurende drie uren vochtig gas toegevoerd. Uit een ingesteld onderzoek, uitgezet in een groote grafiek, laat spreker het praktische resultaat zien. Het gedistribueerde gas is vrij droog en

blijft droog. In het stadsgedeelte, waar het gas eerst een zinker (door de Maas) moet passeeren, is het gas nat. Dit wijst ongetwijfeld op een lek in den zinker. Allerlei bijzonderheden weerspiegelen zich in de grafiek, o. a. dat er op warme dagen veel gas wordt verbruikt; daarmee gaat stijging van het vochtgehalte gepaard, omdat de (natte) gashouder dan moet suppleeren. Het onderzoek om het systeem van droging te perfectionneeren wordt voortgezet. Er zijn ook bezwaren te overwinnen; zoo zullen de natte gasmeters spoediger uitdrogen en dus meer bijgevuld moeten worden. Met een korte samenvatting van de voordeelen van droog gas, besloot de spreker deze zeer interessante mededeeling. Nadat de heer Driessen nog eenige vragen had beantwoord, betuigde de voorzitter aan den spreker den hartelijken dank der aanwezigen.

Dr. L. P. F. van der Grinten (Venlo) sprak over: „Enkele bijzondere mogelijkheden in de diazotypie“. De diazotypie is is een fotografisch procédé, berustend op de gevoeligheid der diazoverbindingen voor licht en de eigenschap dezer verbindingen, om in alkalisch milieu met componenten (phenolen enz.) azokleurstoffen te kunnen vormen, waardoor dan zichtbare beelden ontstaan. Door de werking van het licht splitsen de diazoverbindingen, evenals door verwarming (met medewerking van water) stikstof af en gaan over in phenolen. De diazoverbinding, aangebracht op het diazotypie-papier, verdwijnt het meest op de plaatsen der sterkste belichting; door combineeren met bijv. phenol (alkalisch) vormt zich de kleurstof daar het sterkst, waar het papier met de diazoverbinding het minst is belicht. Dat is een voorbeeld van positieve diazotypie. Besproken werden de moeilijkheden om geschikte diazoverbindingen te vinden. Zij moeten zoo houdbaar zijn, dat ze gedroogd kunnen worden; ze moeten lichtgevoelig zijn en een behoorlijk absorptievermogen bezitten. Verschillende bijzonderheden dezer verbindingen werden besproken; ook werd een kort overzicht van de geschiedenis der diazotypie gegeven. Bij het eerste praktisch eenigszins bruikbare procédé (firma Kalle, 1920) werd voor de kleurstofvorming nog een alkalisch bad gebruikt. Dit is omslachtig; het werd vervangen door een methode, waarbij diazoverbinding + component samen op het papier zijn gebracht in zuur milieu, zoodat geen kleurstofvorming kan plaats vinden. De aanwezigheid van den component is van geen invloed op de reactie door het licht. Volgt nu belichting, dan is alles voor de koppeling aanwezig, als men het papier in alkalisch milieu brengt. Dit geschiedt met behulp van ammoniakgas. Het gebruik van dit gas brengt eenige bezwaren mee (reuk); men heeft het ammoniak vervangen door soda als alkalisch milieu. Hierbij treedt als hoofdbezwaar op het uitloopen der lijnen bij de koppeling. Men moet zorgen voor snelle of actieve koppeling. Dit heeft er toe geleid weer terug te gaan tot het werken met gescheiden componenten. Op het z.g. O.C.-papier zit de diazoverbinding; in het ontwikkelbad bevindt zich de component + alkali. Spreker demonstreerde hiervoor een geschikt apparaatje, waarbij het papier, dat ontwikkeld moet worden, tusschen twee walsjes doordraait. De walsjes worden vochtig gehouden door eene oplossing van component + alkali. Men kan door verschillende componenten te gebruiken ook andere tinten krijgen. Het gedemonstreerde toestelletje is geschikt om in 2 verschillende tinten te ontwikkelen door een eenvoudige handgreep aan het apparaat.

Spreker behandelde nu de negatieve diazotypie; dit is eigenlijk het omgekeerde van de voorgaande methoden. In plaats van de overgebleven diazoverbinding te koppelen met een component, koppelt men het op het papier door belichting gevormde phenol met eene diazoverbinding. Dit resultaat kan ook verkregen worden door maar half uit te belichten, zoodat de reactie diazoverbinding → phenol maar half verloopt. Een ander negatief procédé (Feer) maakt gebruik van het diazoniumsulfonaat. Het sulfonaat is niet koppelbaar, zelfs niet alkalisch, maar wel lichtgevoelig. Door belichting wordt de groep NaSO_3 afgesplitst en wordt het koppelbaar. Men brengt het sulfonaat tegelijk met een component (phenolen) op het papier en kan met dit papier een negatief beeld krijgen (op gekleurde achtergrond). Dit is slechts een experiment; niet praktisch toegepast. Spreker behandelt nu het integrale „lichtpauze“-procédé, waarbij geen reagens noodig is; alles geschiedt door het licht. Aan een voorbeeld wordt dit proces toegelicht als positief-procédé. Ook dit procédé laat zich omkeeren om een negatief beeld te krijgen, dus op donkeren achtergrond. Voor beide processen zijn twee soorten belichting (sterk en zwak) noodig; dit maakt hen voor de praktijk ongeschikt; experimenteel zijn ze zeer interessant.

Besproken werden nu de looiende en oxydatieve eigenschappen der diazoverbindingen, alsmede de dieptewerking van het licht op een laag der diazoverbinding. Dit „oprollen“ van de laag is een gevolg van het sterke absorptievermogen der gele diazoverbindingen. Door deze oprollende werking is het mogelijk om

bij uitstek contrastrijke afbeeldingen te krijgen, zelfs als het origineel niet zoo contrastrijk is, waarvan specimina werden getoond.

Tot slot behandelde spreker nog de reflectografie, oorspronkelijk alleen mogelijk met camera en zilverbromide-laag. In principe lijkt reflectografie in de diazotypie onmogelijk. Spreker liet aan de hand van een voorbeeld zien, dat door gebruik te maken van een zeer fijn raster, eene practisch bruikbare toepassing wordt verkregen (raster-reflectografie); daarbij moet wel eenigszins lang worden belicht. Een specimen toont het zeer bruikbare resultaat.

Nadat de heer van der Grinten nog eenige vragen had beantwoord, gaf hij nog eenige demonstraties ter toelichting van de besproken mogelijkheden. De voorzitter betuigde hem hartelijken dank voor zijne interessante lezing (het woord mededeeling was bezwaarlijk op zijn plaats) en niet het minst voor de moeite, die hij zich getroost had om zooveel demonstratiemateriaal mede te brengen.

PERSONALIA, ENZ.

De Academie van Wetenschappen te Leningrad heeft ook een aantal buitenlandse chemici uitgenoodigd, om van 10 tot 20 September a.s. haar gast te zijn, ter bijwoning van de herdenking der geboorte van D. I. Mendelejev voor 100 jaar, en ter deelneming aan excursies naar belangrijke industriegebieden. Tot deze genoodigden behooren Prof. Dr. Ernst Cohen, Dr. W. P. Jorissen en Prof. Dr. F. A. H. Schreinemakers.

Aan de Universiteit te Utrecht is bevorderd tot doctor in de wis- en natuurkunde, op proefschrift „De metastabiliteit der stof als gevolg van dispersie. Het Weston-normalelement“, de heer J. J. Vrijling, geboren te Maastricht.

Aan de Universiteit te Groningen zijn bevorderd tot apotheker de dames J. A. Scheeman en J. H. Bok en de heeren J. C. van der Meulen en K. Dijkstra.

Aan de Universiteit te Leiden zijn geslaagd: voor het doctoralexamen wis- en natuurkunde, hoofdvak chemie, de heer J. G. Kaptein, voor het doctoralexamen wis- en natuurkunde, hoofdvak pharmacie, mejuffrouw J. de Lange, voor het candidaatsexamen wis- en natuurkunde F mejuffrouw A. C. van Voorst Vader en voor het candidaatsexamen wis- en natuurkunde E de heer L. J. de Kreuk.

Ir. A. Deelen is in dienst getreden van de N.V. De Bataafsche Petroleum-Maatschappij.

Bij beschikking van den Minister van Economische Zaken van 13 Febr. 1934 is aan Dr. Ir. W. C. Smit met ingang van 1 Juni 1934 eervol ontslag verleend als tijdelijk ingenieur bij den Octrooiraad.

In het Provinciehuis te Groningen is den 14den dezer een bijeenkomst gehouden, op initiatief van het bestuur van het Departement Groningen der Maatschappij voor nijverheid en handel, ten einde in een bespreking met belangstellenden de vraag te overwegen, of een Noord-Nederlandsche nijverheidsorganisatie nuttig zou kunnen werken, wat haar taak zou zijn en op welke wijze zij gesticht zou kunnen worden.

De inleiding werd gehouden door Prof. Dr. D. van Os (Groningen).

O.a. werd er op gewezen, dat de taak der organisatie zou kunnen bestaan in het bevorderen van researchwerk voor de turf-, zuivel-, steen-, aardappelmeel-, carton- en overige industrieën. Zij zou zich ook kunnen bezig houden met vraagstukken op het gebied van verkeer en transport, met economische problemen, met de vestiging van industrieën, het aangeven van objecten voor werkverruiming, enz.

TER BESPREKING ONTVANGEN BOEKEN (aanvragen te richten tot de redactie).

Medizin und Chemie. Abhandlungen aus dem Medizinisch-chemischen Forschungsstätten der I. G. Farbenindustrie A. G., Band II. Leverkusen, Bayer-Meister-Lucius; Amsterdam, Handel Mij. Nedigepha, 1934, 425 pp., geb. RM. 10.

H. J. Slijper, Warenkennis der belangrijkste genotmiddelen koffie, thee, cacao, suiker, specerijen, alcohol en alcoholische dranken, azijn en zout). Groningen, Wolters, 2e druk, 1934, 82 pp., f 1.25.

L. G. M. Baas Beeking, Geobiologie of inleiding tot de milieukunde. Den Haag, van Stockum, 1934, 263 pp., 65 fig., f 3.90, geb. f 4.90.

E. N. Da C. Andrade, Het mechanisme der natuur. Een eenvoudige uiteenzetting v. d. moderne opvattingen betreffende de structuur v. d. stof en het wezen v. d. stralingsverschijnselen. Zutphen, Thieme & Cie, 1934, 192 pp., f 2.25, geb. f 2.90.

W. H. J. Childs, Physical constants selected for students. London, Methuen 1934, 77 pp., geb. 2/6.

C. Ellis, The chemistry of petroleum derivatives. New-York, Chemical Catalog Co., 1934, 1285 pp., geb. \$ 18.—

G. Jungmichel, Alkoholbestimmung im Blut. Methodik und forensische Bedeutung. Berlin, C. Heymann, 1933, 124 pp., RM. 6.—

O. Johansen, Handbuch der Baumwollspinnerei, Rohweberei und Fabrikanlagen. (Spinntechnische Eigenschaften des Faserstoffes, Festlegung des Spinnwertes, Aufbau des mechanischen Spinnprozesses, mischen, auflösen und reinigen der Baumwolle, Karden, Vor- und Feinspinnerei, Zwirnerei u. s. w.). Leipzig B. F. Voigt, 1934, Lief. 1—3, 120 pp., per Lief. RM. 2.50

CORRESPONDENTIE, ENZ.

Men vraagt literatuur over de samenstelling, bereiding (vooral technische), werking en toepassing (technische) van papaine.

Gehes Codex geeft slechts: Succus Caricae Papayae, der gedroogde milchsafte der onrijpe vruchten van Carica Papaya. Weisslichgelbes geruchloses Pulver, wasserlöslich. Vermag in alkalischer Lösung Eiweiss zu verdauen. Anwendung: als Digestivum.

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.

VRAAG EN AANBOD.

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

Ter overneming aangeboden:

Rec. trav. chim. 1920—1929.
Reindersma & van Lohuizen, Nieuw leerboek der natuurkunde I.
E. Cohen & P. van Romburgh, Vorles. über anorg. Chemie, 1906.
Dannemann, Aus der Werkstatt grosser Forscher, 4e dr. 1922.
Nederlandsche Apotheek, 2e druk, 1872.
Pharmacop. Nederl., 3e dr. 1889, met suppl.; idem 4e dr. 1905.
De geneesmiddelen der Nederl. Pharm., 3e dr., 1898.
G. Karsten, Lehrb. d. Pharmakognosie des Pflanzenreiches, 1903.
E. Gilg, Lehrb. d. Pharmakognosie, 1905.
E. I. van Itallie, Physik. en chem. waardebeep. Nederl. Pharm., 1906.
M. J. Schröder, Handleiding b. h. onderwijs in receptuur, 1906.
K. Digby, Theatrum chemicum, Amsterdam, 1693.
Abbé Nollet, Rech. sur les causes part. d. phénom. électr. 1764.
Abbé Nollet, L'art d. expér. I, III, 1770.
E. von Meyer, Geschichte der Chemie, 2e druk, 1895.
Pharm. Weekblad 1905—1908.
Chem. Weekblad 1903—1909.
Lankbouw. Tijdschrift 1901—1930.
Mededeelingen Hoogere Landbouwschool 1917—1923.
Versl. Rijkslandbouwproefstations 1904—1911.
Idem v. d. Directie v. d. Landbouw, 1916, no. 1; 1921, no. 4; 1928, no. 3; 1929, no. 3.
Ver. tot expl. proefzuivelboerderij, versl. 1905—1930.

Ter overneming gevraagd:

Engler-viskosimeter.
Marcusson-vlampuntsapparaat.
Ubbelohde-druppelapparaat.
Chem. Zentralblatt 1900 II, afl. 19; 1915 II, afl. 23.

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.