

CHEMISCH WEEKBLAD

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

Hoofredacteur: Dr. W. P. JORISSEN, Leiden, Zoeterwoudsche Singel 18,
(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. — Gevraagde betrekkingen. — Prof. Dr. I. M. Kolthoff, De vorming en eigenschappen van neerslagen. Theorie der coprecipitatie, IV. — Boekaankondigingen. — Personalía, enz. — Correspondentie, enz. — Vraag en aanbod.

MEDEDEELINGEN VAN HET ALGEMEEN BESTUUR DER NEDERLANDSCHE CHEMISCHE VEREENIGING.

De Secretaris-Penningmeester zal van 8 tot 29 September a.s. afwezig zijn. In verband hiermede wordt den leden verzocht, gedurende dezen tijd niet aan den Secretaris te schrijven, of wel er rekening mede te houden, dat brieven in het algemeen eerst begin October beantwoord zullen worden. In spoedeisende gevallen kan men zich wenden tot den Voorzitter Dr. Jan Smit, Haringvlietstraat 57, Amsterdam-Z.

Adresveranderingen, aangiften van nieuwe leden e.d. kunnen op de gewone wijze aan het Secretariaat, Burg. de Raadsingel 23 f te Dordrecht worden toegezonden, waarna zij — zooals steeds — in het eerstvolgende nummer van het Chemisch Weekblad zullen worden opgenomen.

Candidaat-lid:

D. J. da Silva, chem. cand., Amsterdam-O., Johan Keplerstraat 1; voorgesteld door Prof. Dr. A. Smits en Dr. H. Gerding, beiden te Amsterdam.

Veranderingen aan te brengen in de ledenlijst.

- Blz. 27: Blommendaal (Ir. H. N.), Batavia-C., Java (N. O.-I.) Hotel Victoria, lid Permanente Cie. v. d. Rubberrestrictie.
.. 29: Bosman (Ir. A. C. W.), Amsterdam-W., 1e Helmersstraat 331 bel-étage, scheik. b. d. N.V. Norit-Vereeniging.
.. 44: Heymans (Mej. W. E.), chem. cand., Delft, Oude Delft 85 (tijdelijk).
.. 53: Kramer (Dr. J.), Leeuwarden, Willem Lodewijkstraat 127, scheik. ing. b. d. N. V. Bonda's Veevoederhandel.
.. 61: Muller (Ir. H. D.), Arnhem, Cattepoelscheweg 250.
.. 65: Poelhekke (Ir. J. L.), Breda, Mauritsstraat 24, scheik. b. d. H. K. I.
.. 67: Rhijn (Ir. B. van), Bandoeng, Java (N. O.-I.), Helmersweg 14.
.. 68: Roeberson (Drs. H. G.), Amsterdam-W., Haarlemmermeerstraat 150 huis.
.. 80: Vogelsang (Ir. G. M. D.), Batavia-C., Java (N. O.-I.), Tangkoeban Prahoeplein 4, p.a. den Heer F. Peltzer.
.. : Voskuil (Ir. J.), Bussum, J. H. van 't Hoffweg 34.

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

Aangeboden betrekkingen.

Chemische verfstoffenfabriek vraagt voor het laboratorium een leidende kracht, goed op de hoogte van het onderzoek van droge verfstoffen en het maken van tegenmonsters. Zie verder de advertentie in dit nummer (No. 36).

* * *

Gevraagd door chemische fabriek een academisch gevormde chemicus als assistent op het laboratorium. Zie verder de advertentie in dit nummer (No. 36).

Men zoekt voor tijdelijk (een paar maanden) een chemicus met academische opleiding voor een onderzoek op het gebied van niet-metaalaantastende zuren. Brieven met ingesloten porto voor doorzending te richten tot de Redactie, Zoeterwoudsche Singel 18, Leiden.

* * *

Men zoekt voor de fabricatie van koudlijm uit caseïne de hulp van een op dit gebied ervaren chemicus. Brieven met ingesloten porto voor doorzending te richten tot de Redactie, Zoeterwoudsche Singel 18, Leiden.

* * *

De N.V. Nederlandsche Research-Centrale, Laan Copes van Cattenburgh 71, den Haag, zoekt een ervaren chemicus, vluggen werker, hoofdzakelijk voor organisch laboratoriumwerk. Zie verder de advertentie in No. 35.

Gevraagde betrekkingen*) (plaatsing gratis voor leden). Nieuwe opgaaf.

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

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

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

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.

No. 243. Chem. drs. met goede talenkennis, bekend met geneesmiddelfabricage en bacteriologie, zoekt betrekking.

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

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

541.183.58 : 548.23
DE VORMING EN EIGENSCHAPPEN VAN
NEERSLAGEN.

THEORIE DER COPRECIPITATIE IV*)

De vorming van mengkristallen.

DOOR

I. M. KOLTHOFF.

1. In de vroegere mededeeling ⁶⁷⁾ zijn de onderzoekingen van H. G. Grimm c.s. over de vorming der „neuartige Mischkristalle” besproken. Nadien zijn nog enkele studiën in Grimm's laboratorium voltooid, welke slechts in den vorm eener dissertatie zijn gepubliceerd. Cl. Peters ⁶⁸⁾ onderzocht de mengkristalvorming van bariumsulfaat met verschillende alkali-permanganaten en ook met zilverpermanganaat. Peters mengde de permanganaat bevattende sulfaat-oplossing met de bariumoplossing, welke met een gelijke hoeveelheid permanganaat was bedield, door beide gelijktijdig in een beker te schenken. De neerslagen zetten zich na een half tot één uur staan af en werden na afschenken van de moederloog op een glazen filterkroes verzameld en zoo droog mogelijk afgezogen. In sommige gevallen waschte Peters met aceton, tot de vloeistof kleurloos doorliep, doch het is volgens hem beter de kristallen zonder uitwasschen door afzuigen zooveel mogelijk van moederloog te bevrijden. In het laatste geval droogt hij de kristallen in een vacuumexsiccator boven zwavelzuur; uit het gewichtsverlies concludeert hij, dat de hoeveelheid permanganaat in de kristallen, welke uit de moederloog stamt, verwaarloosbaar klein is. Deze conclusie is echter niet juist, omdat geoccludeerde moederloog op de genoemde manier zeker niet wordt verwijderd. Evenals Wagner en Grienen vond Peters, dat het permanganaat door uitwasschen met water en zelfs met aceton voor een groot deel kan worden verwijderd.

Indien massieve mengkristallen gevormd zouden zijn, zou het permanganaat in het inwendige der kristallen homogeen verdeeld, en niet door uitwasschen met een oplosmiddel, waarin bariumsulfaat oplosbaar is, te verwijderen zijn. Uit de bereidingsmethode, zoowel als uit de eigenschappen der versche precipitaten blijkt, dat deze laatsten zeer onvolmaakt zijn en een groote oppervlakte-ontwikkeling hebben, en dat er gedurende de bereiding geen adsorptie-evenwicht werd bereikt aan het oppervlak der zich vormende kristallen. Deze gevolgtrekking is vooral van belang, omdat Peters c.s. trachtten aan te toonen, dat het permanganaat zich tusschen de oplossing en het bariumsulfaat volgens de verdeelingswet van Berthelot-Jungfleisch verdeelt:

$$\begin{array}{ccc} C_{\text{kristal}} = K C_{\text{vloeistof}} & & \\ \downarrow & & \downarrow \\ \text{concentratie in kristal} & & \text{concentratie in de oplossing} \end{array}$$

De weinig gedefinieerde bereidingsmethode is zeker niet geschikt, om de wetmatigheden der mengkristal-

*) I, zie blz. 102; II A, zie blz. 230; II B, zie blz. 244; III, zie blz. 395.

⁶⁷⁾ Chem. Weekblad 29, 442 (1932).

⁶⁸⁾ Cl. Peters, Zur Kenntnis der Mischkristalle von Bariumsulfat und Bariumselenat mit den Permanganaten einwertiger Elemente; Diss. Würzburg 1930.

vorming te bestudeeren. Peters onderzocht ook den invloed der temperatuur op het permanganaatgehalte der kristallen, en wel neemt dit bij constante permanganaatconcentratie met stijgende temperatuur af. Drukt men echter de permanganaatconcentratie in de

relatieve verzadiging uit, $\left(\frac{c}{c_s}\right)$; c = conc. in de oplossing c_s = concentratie der verzadigde oplossing), dan neemt het permanganaatgehalte der kristallen met stijgende temperatuur toe. Een dergelijke conclusie is zeker niet gerechtvaardigd, omdat bij wijziging der temperatuur de kristallisatiesnelheid en hiermee ook de afmetingen en de perfectie der bariumsulfaatkristallen verandert, terwijl er onder al deze omstandigheden geen adsorptie-evenwicht gedurende den groei is. Ook is het niet te verwonderen, dat Peters het genoemde verdeelingsevenwicht niet vond, ofschoon het permanganaatgehalte der kristallen met stijgende permanganaatconcentratie in de oplossing wel toenam.

Vergelijkt men de mengkristalvorming van verschillende alkali-permanganaten met bariumsulfaat, dan moet men volgens Peters twee factoren in aanmerking nemen, die bepalen hoeveel permanganaat het neerslag bevat, n.l. de oplosbaarheid van het alkali-permanganaat (MMnO_4) enerzijds en de roosterdimensies en het moleculaire volumen van MMnO_4 anderzijds. Drukt men de concentratie van het MMnO_4 in de oplossing in de relatieve verzadiging $\left(\frac{c}{c_s}\right)$ uit, dan vindt men de volgende orde van incorporatie in het neerslag:

	Li	> Na	> K	> NH ₄	> Rb	> Cs
Vershil in mol. vol. t/o v. BaSO ₄	—11.4	—4.6	12.6	19.3	18.5	34.7

De „coprecipitatie” neemt af met toenemend verschil in de roosterafmetingen tusschen MMnO_4 en BaSO_4 . Toch wordt zilverpermanganaat slechts zeer weinig gecoprecipiteerd, ofschoon de roosterafmetingen bijna identiek zijn met die van bariumsulfaat. Evenwel kristalliseert het eerste in het monokline stelsel en het bariumsulfaat in het rhombische stelsel. Onder de gunstigste omstandigheden bevatte het bariumsulfaat 81 molecuulpercenten kaliumpermanganaat, terwijl bariumselenaat 70 molecuulpercenten kon opnemen. Toch lijkt het me twijfelachtig, of men in al deze gevallen van mengkristalvorming kan spreken. Het lithiumion b.v. heeft een straal van $0.78 - 0.60 \times 10^{-8}$ cm, het caesiumon van $1.65 - 1.69 \times 10^{-8}$ cm, het laatste is dus bijna tweemaal zoo groot als het eerste. Het lijkt me daarom zeer gewenscht, deze „nieuwsoortige” mengkristalvorming uitvoeriger te bestudeeren, en daarbij den invloed van de wijze, waarop het neerslag wordt verkregen, (snelheid van kristalvorming; precipitatie bij aanwezigheid van een overmaat sulfaat resp. barium; tijd van staan en behandeling van het neerslag vóór de filtratie) na te gaan. Bovendien zal men in de verschillende gevallen dienen aan te toonen, dat er aequivalente hoeveelheden alkali- en permanganaationen in het neerslag aanwezig zijn. Er kan n.l. ook een sterke coprecipitatie van bariumpermanganaat (dus geen mengkristalvorming) plaats hebben, zooals dit ook met andere anionen (nitraat, ferrocyanide etc.) wordt gevonden.

H. Dählmann ⁶⁹⁾ onderzocht de mengkristalvorming van BaSO_4 met MClO_4 ($\text{M} = \text{Li, Na, K, NH}_4$) bij 0°C . Natriumperchloraat geeft de meest geconcentreerde mengkristallen, wat volgens D. te verwachten was, daar NaClO_4 en BaSO_4 ongeveer hetzelfde moleculaire volumen hebben. Aan den anderen kant is het toch moeilijk in te zien, dat NaClO_4 , hetwelk roosterafmetingen heeft, welke zeer verschillend zijn van die van BaSO_4 , in het rooster van het laatste past, terwijl KClO_4 , dat dezelfde roosterafmetingen als bariumsulfaat heeft, minder neiging tot mengkristalvorming vertoont. Bovendien is ook niet duidelijk, dat ammoniumperchloraat, hetwelk een moleculairvolumen heeft, dat ongeveer 20 % groter is dan dat van bariumsulfaat direct op natriumperchloraat volgt, terwijl het moleculairvolumen van kaliumperchloraat slechts 6 % van dat van bariumsulfaat verschilt. Dählmann verkreeg mengkristallen met meer dan 60 % NaClO_4 , en meer dan 40 % NH_4ClO_4 , met 40 % KClO_4 en 20 % LiClO_4 . Eigenaardig is, dat het grootste deel van het perchloraat door uitwassen met water was te verwijderen, waaruit ook al weer blijkt, dat de kristallen zeer poreus waren en een groot inwendig oppervlak hadden. Ook kaliumborofluoride kan mengkristallen vormen met bariumsulfaat. D. verkreeg neerslagen met 74 mol. % KBF_4 . Calciumcarbonaat, dat bij aanwezigheid van natriumnitraat wordt geprecipiteerd, kan volgens D. 20 mol. % van het laatste opnemen, terwijl kaliumnitraat niet meegeprecipiteerd wordt. Eigenaardig is weer, dat het natriumnitraat door uitwassen met water of aceton bijna volledig kan worden verwijderd, dus ook hier heeft het primaire neerslag weer een enorme inwendige oppervlakteontwikkeling.

De meesleeping van natriumnitraat neemt bij hogere temperatuur af; drukt men de concentratie van dit zout echter in de relatieve verzadiging uit, dan is er nauwelijks een temperatuureffect te bespeuren. Bariumcarbonaat vormt mengkristallen met kaliumnitraat en kan 20 mol. % van het laatste opnemen. De neiging van KNO_3 , om met BaCO_3 mengkristallen te vormen is veel groter dan die van NaNO_3 met CaCO_3 ⁷⁰⁾.

De mengkristalvorming van natriumchloride met zilverchloride en van natriumbromide met zilverbromide is volgens Dählmann zeer gering. Hij loste zilverchloride in ammonia op, voegde natriumchloride toe, en verdampte de ammonia of voegde een equivalente hoeveelheid salpeterzuur toe (in het laatste geval krijgt men een veel fijner neerslag), centrifugeerde en waschte uit. Daarna vond hij slechts 0.4—0.8 gew. % NaCl in het neerslag. G. F. Hüttig en E. Menzel ⁷¹⁾ vonden nog veel geringere hoeveelheden natriumchloride in het zilverchloride; ook O. Ruff en E. Ascher ⁷²⁾ vonden slechts sporen aanwezig.

De mengkristalvorming van loodsulfide met alkali-

halogeniden ⁷³⁾ is ook van praktisch belang. Interessant is de mengkristalvorming van KHSO_4 met KMnO_4 ⁷⁴⁾. Ofschoon we hier met twee verschillende typen van zouten hebben te maken, MM_1SO_4 en MMnO_4 , kan men zich voorstellen, dat het proton in het kaliumbisulfaat in de elektronenlaag van één der zuurstofionen is opgenomen, en dus geen bijzondere plaats in het rooster opeischt.

V. Chlopin en B. Nikitin ⁷⁵⁾ kritiseeren Grimm's werk over de „nieuwsoortige” mengkristallen. Zij vonden, dat Ra, ThX en RaD slechts dan gecoprecipiteerd worden, wanneer ze mengkristallen vormen. Lood (RaD) en radium worden bij aanwezigheid van een weinig sulfaat niet met alkaliperchloraten en kaliumpermanganaat gecoprecipiteerd. Evenwel blijkt uit deze proeven toch niet, dat het werk van Grimm c.s. onjuist is. De laatste en zijn medewerkers hadden toch gevonden, dat de hoeveelheid van den vreemden component in het mengkristal ongeveer evenredig met de concentratie in de oplossing toeneemt. Daar Chlopin en Nikitin met dergelijke sporen radioactieve elementen werkten, is een experimenteel te bepalen mengkristalvorming in de door hen onderzochte gevallen ook niet te verwachten. Dit geldt speciaal, wanneer de adsorbeerbaarheid der vreemde ionen (Pb^{++} en $\text{SO}_4^{=}$) aan alkaliperchloraten zeer gering is, wat hier wel het geval zal zijn.

Toch blijkt uit de hierboven gegeven beschrijving, dat de wetmatigheden der nieuwsoortige mengkristalvorming nog bijna geheel onbekend zijn:

Meer normale mengkristalvorming, welke speciaal van analytische betekenis is, treedt in de volgende gevallen op: AgCl—AgBr : Küster ⁷⁶⁾; AgJ—CuJ : Barth en Lunde ⁷⁷⁾.

Volgens O. Ruff ⁷⁸⁾ slaat zuiver zilverjodide neer wanneer men een mengsel van zilver- en cupri zout met kaliumjodide oplossing behandelt. Daar het koper hier bij de precipitatie van AgJ als cupri aanwezig is, is het ook niet mogelijk op deze wijze mengkristallen van AgJ met CuJ te verkrijgen.

$\text{BaSO}_4\text{—BaCrO}_4$; $\text{BaSO}_4\text{—PbSO}_4$: O. Ruff en E. Ascher ⁷⁹⁾. Volgens deze auteurs vormt bariumsulfaat geen mengkristallen met calciumsulfaat of zilver-sulfaat. $\text{PbCrO}_4\text{—BaCrO}_4$: Ruff en Ascher ⁷⁹⁾; $\text{PbCrO}_4\text{—PbSO}_4$: Ruff en Ascher ⁷⁹⁾, ook Milbauer en Kohn ⁸⁰⁾.

Ruff en Ascher vonden metastabiele mengkristallen van loodchromaat en loodsulfaat; bij het verouderen van het neerslag wordt zuiver loodchromaat verkregen. In dit verband zij er echter op gewezen, dat het loodchromaat bij kamertemperatuur dikwijls in den rhombischen vorm neerslaat, terwijl de stabiele vorm monoklien is ⁸¹⁾. Zoo vonden F. Quittner, J.

⁶⁹⁾ H. Dählmann, Beiträge zur Kenntnis neuartiger Mischkristalle. Diss. Würzburg 1390.

⁷⁰⁾ Over mengkristalvorming van CaCO_3 en BaCO_3 met alkalinitraten, zie ook R. Marc. Z. physik. Chem. 81, 650 (1913); O. Ruff en E. Ascher, Z. anorg. allgem. chem. 185, 369 (1929).

⁷¹⁾ G. F. Hüttig en E. Menzel, Z. anal. Chem. 68, 343 (1926).

⁷²⁾ O. Ruff en A. Ascher, Z. anorg. allgem. Chem. 185, 369, 387 (1929).

⁷³⁾ H. G. Grimm en E. Köstermann, Z. Elektrochem. 30, 467 (1924); ook M. L. Royer Bull. soc. franç. minéral. 51, 7 (1928).

⁷⁴⁾ H. Stauffer, Dissert. Würzburg 1928.

⁷⁵⁾ V. Chlopin en B. Nikitin, Z. physik. Chem. A 145, 137 (1929).

⁷⁶⁾ Z. anorg. allgem. Chem. 19, 81 (1899).

⁷⁷⁾ Z. physik. Chem. 122, 310 (1926).

⁷⁸⁾ Z. anorg. allgem. Chem. 185, 387 (1929).

⁷⁹⁾ Z. anorg. allgem. Chem. 185, 369 (1929).

⁸⁰⁾ Z. physik. Chem. 91, 410 (1915), Chem. Ztg. 46, 1145 (1922).

⁸¹⁾ H. Wagner, Z. angew. Chem. 44, 665 (1931); H. Wagner, R. Hang en M. Zipfel, Z. anorg. allgem. Chem. 208, 249 (1932).

Saggir, en N. Rassdowa ⁸²⁾, dat rhombisch loodchromaat in alle verhoudingen met het rhombische loodsulfaat mengkristallen vormt. In drogen toestand is het eerste vrij stabiel, maar bij hogere temperatuur (drogen in een stoof bij 100°) en zelfs na een half uur koken met water, wordt het in de stabiele modificatie omgezet, welke een donkerder gele kleur heeft. Zoo is het waarschijnlijk ook te verklaren, dat loodchromaat en bariumchromaat mengkristallen kunnen vormen, ofschoon de stabiele modificaties van beide in verschillende stelsels kristalliseeren.

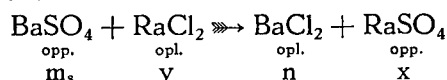
2. In de laatste jaren zijn vele onderzoeken uitgevoerd om het verdeelingsevenwicht bij de mengkristalvorming, waarbij één der componenten als radioactief ion, dus in uiterst kleine concentraties aanwezig was, te bepalen.

Het meest fundamenteele werk, dat van klassieke waarde is, is verricht door H. A. Doerner en W. M. Hoskins ⁸³⁾, die in verband met de ophooping van radium in precipitaten, de coprecipitatie (= mengkristalvorming) van radium met bariumsulfaat bestudeerden. In de eerste plaats beschouwden ze de adsorptie van radium aan bariumsulfaat. Wanneer het oppervlak van bariumsulfaat radium heeft geadsorbeerd en in evenwicht is met de oplossing, die radium en barium bevat (bij hun proeven 2.5×10^{-7} g. Ra. p.l.; 0.2 g. Ba p.l.) dan kan men aannemen, dat de neiging van Ra en Ba om in het precipitaat terecht te komen evenredig is met de resp. concentraties in de oplossing, terwijl de neiging, om uit het oppervlak in oplossing te gaan, evenredig is met de concentraties van Ra en Ba in het oppervlak.

Wanneer de evenwichtstoestand is bereikt, geldt:

$$\frac{Ra_{opp.}}{Ba_{opp.}} = K \frac{Ra_{opl.}}{Ba_{opl.}} \quad (1)^{84)}$$

Daarop beschouwen Doerner en Hoskins de verdringing van barium- door radiumionen aan het oppervlak van bariumsulfaat en stellen deze voor door de chemische reactie:



Dit onderscheid tusschen adsorptie en uitwisseling is echter niet gerechtvaardigd; een chemische reactie heeft er immers niet plaats, omdat het oplosbaarheidsproduct van radiumsulfaat niet is overschreden. Als gevolg van de uitwisselingsreactie wordt in het oppervlak van een groeiend bariumsulfaatdeeltje telkens weer een deel van het Ba door Ra vervangen, zooals quantitatief door verg. (1) tot uitdrukking is gebracht. Met behulp van deze vergelijking leiden D. en H. voor de coprecipitatie van Ra met BaSO₄ (bij zeer langzame precipitatie) de volgende betrekking af:

$$\ln \frac{[Ra] \text{ in opl. vóór precipitatie}}{[Ra] \text{ in opl. na precipitatie}} = \lambda \ln \frac{[Ba] \text{ in opl. vóór precipitatie}}{[Ba] \text{ in opl. na precipitatie}}$$

We kunnen deze vergelijking ook a.v. schrijven:

$$\log \frac{a}{a-x} = \lambda \log \frac{b}{b-y} \quad (2)$$

Hierin is a de totale en x de geprecipiteerde hoe-

veelheid radium, b de totale en y de geprecipiteerde hoeveelheid barium.

In het vorige hoofdstuk hebben we reeds gezien, dat de verdeelingsfactor λ volgens Imre ⁸⁴⁾ een scherpe fysische beteekenis heeft:

$$\lambda = e^{\frac{\epsilon_2 - \epsilon_1}{RT}},$$

waarin ϵ_1 de adsorptieenergie van Ba, ϵ_2 die van Ra aan BaSO₄ is.

Doerner en Hoskins maken een scherp onderscheid tusschen de „coprecipitatie” van het radium en de verdringingsreactie aan het oppervlak. In werkelijkheid is de eerste echter een resultaat van de tweede, en de door hen afgeleide vergelijking zal slechts dan gelden, wanneer er adsorptie-evenwicht is tijdens de vorming van het bariumsulfaat.

Wanneer er tijdens den groei van het laatste geen adsorptie-evenwicht is, zal de vergelijking haar geldigheid verliezen. Het is dus te verwachten, dat de verdeeling van het radium tusschen oplossing en kristal een functie zal zijn der precipitatiesnelheid. Inderdaad blijkt dit duidelijk uit de proeven van Doerner en Hoskins. Zelfs is de factor λ eenigszins afhankelijk van de snelheid, waarmee het neerslag zich vormt. Heeft de kristallisatie uiterst langzaam plaats, wat praktisch gewoonlijk niet gerealiseerd wordt, dan geldt verg. (2). Wanneer men daarentegen snel precipiteert, dan vormt zich in eerste instantie een neerslag met een buitengewoon groot oppervlak. (Vergelijk de proeven met loodsulfaat en ThB, in ons laboratorium uitgevoerd, welke in het volgende hoofdstuk worden beschreven). Wanneer een dergelijk precipitaat in eerste instantie geheel uit oppervlak bestaat, dan zal het radium zich tusschen oplossing en neerslag verdeelen volgens verg. (1) en we vinden dan, dat:

$$\frac{[Ra] \text{ in kristal}}{[Ra] \text{ in oplossing}} = D \frac{[Ba] \text{ in kristal}}{[Ba] \text{ in oplossing}} \quad (3)$$

Hier hebben we dus een verdeeling van het radium tusschen oplossing en neerslag volgens de verdeelingswet van Berthelot-Jungfleisch.

In werkelijkheid vonden L. M. Henderson en F. C. Kracek ⁸⁵⁾, dat de „coprecipitatie” van radiumchromaat met bariumchromaat precies volgens verg. (3) plaats heeft. Na de onderzoeken van Doerner en Hoskins resp. van Henderson en Kracek is er groote oneenigheid in de literatuur ontstaan over de vraag, welke der beide vergelijkingen (2) of (3) de verdeeling van het mengkristalvormende ion tusschen oplossing en neerslag beheerscht. Uit de gegeven uitzetting volgt duidelijk, dat verg. 2 en 3 slechts voor de beide uiterste grensgevallen gelden, en dat afhankelijk van de wijze van precipitatie allerlei tusschengevallen zullen voorkomen, waarbij noch verg. (2), noch (3) strikt geldig zijn. Wanneer men een buitengewoon fijn verdeelde suspensie van bariumsulfaat met radium verwarmt, dan zal er een langzame omkristallisatie van het neerslag plaats hebben, en het radium verdeelt zich tusschen oplossing en precipitaat volgens verg. (3). (Of volgens verg. (1); hier zijn Ba_{opp.} en Ba_{opl.} van het begin af constant). Ook bij de snelle kristallisatie van be-

⁸²⁾ Quittner, Saggir en Rassdowa, Z. anorg. allgem. Chem. 204, 315 (1932).

⁸³⁾ Doerner en Hoskins, J. Am. Chem. Soc. 47, 662 (1925).

⁸⁴⁾ L. Imre, Z. physik. Chem. A. 164, 364 (1933).

⁸⁵⁾ L. M. Henderson en F. C. Kracek, J. Am. Chem. Soc. 49, 738 (1927).

trekkelijk gemakkelijk oplosbare zouten uit de oververzadigde oplossing zal de mengkristalvorming volgens verg. (3) plaats vinden, omdat het primaire neerslag aan een rekristallisatieproces wordt onderworpen.

Met behulp der gegeven beschouwingen zijn de in de literatuur vermelde feiten over de mengkristalvorming gemakkelijk te verklaren.

Zoo voegden Doerner en Hoskins zwavelzuur bij een mengsel van radium-bariumchloride. Het bleek, dat λ na precipitatie van verschillende fracties niet constant was, wat verklaarbaar is uit het feit, dat er gedurende de snelle precipitatie geen adsorptie-evenwicht was, en het neerslag werd gefiltreerd, vóór er gelegenheid tot inwendige rekristallisatie was. Werd het zwavelzuur echter zeer langzaam bij een warm en snel geroerd mengsel van Ba—RaCl₂ gevoegd, en de kristallen na iedere kleine toevoeging van zuur gedigereerd, dan had de verdeling volgens verg. (2) plaats en werd een waarde van 1.6 voor λ gevonden. De meest ideale omstandigheden voor het bereiken van adsorptie-evenwicht tijdens de vorming van het bariumsulfaat werden verkregen door het zwavelzuur in zeer groote verdunning bij het zeer sterk verdunde Ba-Ra-mengsel te voegen, zoodat de gemengde vloeistof nog niet oververzadigd aan bariumsulfaat was. Bij langzaam indampen verdeelde het radium zich weer volgens vergelijking (2), en wel was λ gelijk aan 1.8.

Van praktisch analytisch standpunt (b.v. mengkristalvorming van PbSO₄ met BaSO₄) is het van belang, om op te merken, dat de precipitatie nooit volgens de ideale condities van Doerner en Hoskins wordt uitgevoerd, en dat de concentratie van den microcomponent (b.v. Pb in BaSO₄) veel grooter is dan bij de proeven van Doerner en Hoskins. Bij dergelijke precipitaties zal de verdeling dus niet volgens verg. (2) plaats hebben.

V. Chlopin⁸⁶⁾ en zijn medewerkers beweren, dat het mengkristalvormende radioactieve ion zich steeds tusschen oplossing en vaste stof verdeelt volgens de distributiewet van Berthelot-Jungfleisch, dus dat verg. (3) onder alle omstandigheden de verdeling bepaalt. Hij beroept zich hierbij ook op de theoretische voorstellingen van J. H. van 't Hoff⁸⁷⁾, die mengkristallen als een bepaald geval van vaste oplossingen behandelde en op de onderzoeken van Bakhuis-Roozeboom⁸⁸⁾. Later hebben verschillende onderzoekers⁸⁹⁾ de door Roozeboom gevonden feiten bevestigd gevonden. Aan den anderen kant zijn er ook verschillende mededeelingen⁹⁰⁾, waaruit men zou

⁸⁶⁾ V. Chlopin, Z. anorg. allgem. Chem. 143, 97 (1925); Chlopin en B. Nikitin, ibid. 166, 311 (1927); Chlopin en A. Polessitsky, ibid. 172, 310 (1928); Chlopin, Polessitsky en P. Tolmatscheff, Z. physik. Chem. A. 145, 57 (1929); Chlopin en Polessitsky, ibid. 145, 67 (1929); A. Polessitsky, ibid. 161, 325 (1932).

⁸⁷⁾ J. H. van 't Hoff, Z. physik. Chem. 5, 332 (1890).

⁸⁸⁾ Bakhuis-Roozeboom, Z. physik. Chem. 8, 504 (1891).

⁸⁹⁾ F. W. Küster, Z. physik. Chem. 5, 601 (1890); 8, 584 (1891); 12, 508 (1893); 16, 525 (1895); 17, 357 (1895); Küster en W. Würfel, ibid. 50, 65 (1904); Küster en E. Dahmer, ibid. 51, 222 (1905); G. Bodländer, ibid. 21, 113 (1896); Neues Jahrb. Mineral. Beih. 12, 52 (1898); G. Tammann, Z. anorg. allgem. Chem. 107, 1 (1919); 173, 73 (1928); G. Meijer, Rec. trav. chim. 42, 304 (1923).

⁹⁰⁾ Beckmann en Stock, Z. physik. Chem. 17, 120 (1895); Beckmann, ibid. 22, 612 (1897); G. Bruni, Gazz. chim. ital. 28, I, 249, 259, 277 (1898); F. Garelli, ibid. 24, II, 263 (1894); 27, I, 124 (1897); G. Bruni, Feste Lösungen und Isomorphismus, Leip-

concludeeren, dat bij de mengkristalvorming de verdeelingswet van Berthelot en Jungfleisch niet geldig is. Daar de omstandigheden, waaronder de mengkristallen worden gevormd, van zoo grooten invloed zijn op de verdeling van den microcomponent tusschen oplossing en kristallisaat, is het niet te verwonderen, dat men in de literatuur tegenstrijdige opgaven aantreft. Om te bewijzen, dat ook onder ideale omstandigheden de vergelijking (2) van Doerner en Hoskins niet geldig is, voert Chlopin b.v. de volgende proef uit: Bij de verzadigde oplossing van het kristal voegt hij de radioactieve stof en een kleine hoeveelheid zeer fijn gewreven kristal. Bij constante temperatuur wordt geroerd, tot het rekristallisatieproces zich heeft voltrokken. Uit de algemeene beschouwingen, welke we hierboven hebben gegeven, blijkt echter, dat bij deze rekristallisatie de verdeling juist volgens verg. (3) moet plaats hebben, wat Chlopin ook vindt.

Voert men de proef als hierboven uit en verwarmt dan tot de overmaat kristallen opgelost is, koelt af en laat bij constante temperatuur kristalliseeren, dan vindt men volgens Chlopin analoge resultaten. Evenwel hebben O. Hahn en zijn medewerkers (zie hieronder) aangetoond, dat onder deze omstandigheden de verdeling volgens verg. (2) (Doerner en Hoskins) plaats heeft, wat ook te verwachten is.

Volgens een derde methode voegt Chlopin bij de verzadigde oplossing van de stof een fijn gewreven mengsel van mengkristallen (met de radioactieve stof) en laat weer bij constante temperatuur omkristalliseeren. Dat hier de verdeling weer volgens verg. (3) plaats heeft, is te verwachten en werd ook door het experiment bevestigd. Interessant is de waarneming van A. Polessitsky⁸⁶⁾, dat Ra en RaD (= Pb), indien beide bij de kristallisatie van BaCl₂·2H₂O aanwezig, zich onafhankelijk van elkaar volgens de verdeelingswet van Berthelot en Jungfleisch tusschen oplossing en kristallen verdeelen.

O. Hahn en zijn medewerkers⁹¹⁾ wezen er zeer terecht op, dat de vergelijking van Doerner en Hoskins slechts geldig is bij kristallisatie uit praktisch niet oververzadigde oplossing (het geval, waaraan Doerner en Hoskins zelf de vergelijking toetsten). Hahn c.s. voerden b.v. proeven uit met de systemen BaCl₂ + RaCl₂, resp. BaBr₂ en RaBr₂, waarbij ze de verzadigde oplossing van het bariumzout bij 20° zeer langzaam verdampten. Vergelijking (2) gaf dan de verdeling van het radium weer, terwijl verg. (3) niet van toepassing was. De waarde van λ was afhankelijk van de kristallisatiesnelheid en nam met den tijd van kristallisatie toe. Een interessante conclusie is, dat wanneer de verdeling volgens verg. (2) plaats heeft, de gevormde kristallen niet homogeen zijn, maar dat de eerste fracties rijker zijn aan de radioactieve stof, of het inwendige van een grooter mengkristal rijker aan radioactieve stof is dan de periferie. Wanneer Hahn c.s. dezelfde soort mengkristallen, als juist genoemd is, zich bij constante temperatuur en constant volumen lieten afscheiden, dan had de verdeling volgens verg. (3) plaats. Bij dezelfde systemen vinden ze dus een geheel verschillende verdeling (verg. 2 of 3), afhankelijk van de wijze

zig 1908.

⁹¹⁾ O. Hahn, H. Käding en R. Mumbrauer, Sitz. ber. preuss. Akad. Wiss. 30, 547 (1930); N. Riehl en H. Käding, Z. physik. Chem. A. 149, 180 (1930).

van kristallisatie, en tusschen de beide extreme gevallen natuurlijk ook allerlei tusschengevallen, waarbij de verdeeling noch door verg. (2), noch door verg. (3) werd weergegeven.

H. Käding, R. Mumbrauer en N. Riehl⁹²⁾ toonden op overtuigende wijze aan, dat Chlopin's conclusies onjuist zijn. Zij vonden n.l., dat wanneer een gemakkelijk oplosbaar zout uit zijn oververzadigde oplossing kristalliseert, de microcomponent zich volgens den verdeelingsregel van Berthelot en Jungfleisch verdeelt, ten minste wanneer er gelegenheid tot rekristallisatie der primair gevormde kristallen is. Deze gelegenheid bestond juist bij Chlopin's proeven.

Uit het bovenstaande volgt dus, dat het niet moeilijk is, de verdeeling van het mengkristalvormende ion tusschen oplossing en kristal te interpreteren. Van analytisch standpunt is het van belang op te merken, dat slechts de homogene mengkristallen (verg. 3) in thermodynamisch evenwicht met de omgeving zijn. Heeft de verdeeling echter volgens Doerner en Hoskins plaats, dan bestaat dit evenwicht niet. Evenwel zijn de onder de laatste omstandigheden zeer langzaam gevormde kristallen tamelijk volmaakt (ideaal), en het inwendige van het kristal kan dus niet aan de wisselwerking met de oplossing deelnemen.

Als gevolg van de gaafheid der kristallen zullen de gevormde mengkristallen dus stabiel zijn ten opzichte van de oplossing, waaruit ze zijn afgescheiden. Heeft de vorming der mengkristallen op tamelijk willekeurige wijze en snel plaats, wat in de analytisch chemische praktijk wel steeds het geval zal zijn, dan zijn de genoemde kristallen verre van volkomen, en bovendien niet in evenwicht met de omgeving.

Bij het in aanraking laten van het neerslag met de omgeving zullen dus veranderingen in het gehalte van den gecoprecipiteerden component optreden. De kristallen zullen de neiging hebben, den evenwichtstoestand (verg. 3) te bereiken, wat praktisch echter zelden volkomen gerealiseerd zal worden, omdat ook bij zeer poreuze kristallen het inwendige van het kristal niet in zijn geheel in open verbinding met de buitenwereld staat. We hebben dit bij de mengkristalvorming tusschen barium- en loodsulfaat kunnen bevestigen. Men zal slechts een verdeeling volgens den distributieregel (verg. 3) vinden, wanneer het primair gevormde neerslag zoo fijn verdeeld is, dat het bij digestie aan een volledige en langzame omkristallisatie wordt onderworpen, zoodat aan elke laag der gevormde kristallen adsorptie-evenwicht heerscht.*)

3. Een interessant nieuw geval van mengkristalvorming is door O. Hahn en zijn medewerkers beschreven. Zooals reeds vroeger⁹³⁾ is meegedeeld, vond O. Hahn⁹⁴⁾, dat mengkristalvorming ook mogelijk is, wanneer ze onder normale omstandigheden niet optreedt. Hij noemt dit verschijnsel isodimorphie; het wordt volgens hem in de gevallen $\text{BaCl}_2 + (\text{RaB})\text{Cl}_2$; (resp. ThB, RaD, ThD); $\text{K}_2\text{SO}_4 +$

$\text{Pb}(\text{ThB})\text{SO}_4$; $\text{Ti}_2\text{SO}_4 + (\text{ThB})\text{SO}_4$; $\text{Ag}_2\text{CrO}_4 + \text{Pb}(\text{ThB})\text{SO}_4$ waargenomen.

Volgens de kristallographische wetten is een mengkristalvorming (b.v. $\text{Ag}_2\text{CrO}_4 + \text{PbSO}_4$; of $\text{K}_2\text{SO}_4 + \text{PbSO}_4$) hier onmogelijk, en we kunnen deze verschijnselen dan ook niet, zooals Hahn doet, als mengkristalvorming kenschetsen. Voorloopig is het waarschijnlijk beter van „abnormale mengkristalvorming” te spreken, tot de puzzle kristallographisch of röntgenographisch is opgelost. Zeker is het n.l., dat we in deze gevallen niet met een coprecipitatie volgens de algemeene regelen hebben te doen, daar de structuur van het gastheerkristal een beheerschende rol bij de occlusie speelt. De microcomponent verdeelt zich bij de abnormale mengkristalvorming tusschen oplossing en kristallen volgens den verdeelingsregel van Berthelot-Jungfleisch.

Om het verschil tusschen willekeurige coprecipitatie en abnormale mengkristalvorming te demonstreeren, heeft O. Hahn interessante radiographieën gemaakt van verschillende soorten kristallen, welke bij hun kristallisatie een radioactief element hadden ingesloten. De radioactieve kristallen werden tegenover een photographische plaat gesteld, en de laatste ontwikkeld. Heeft men abnormale mengkristalvorming, dan vindt men een homogeen zwart beeld van het kristal, zooals in Fig. 1 is voorgesteld. Hier is een

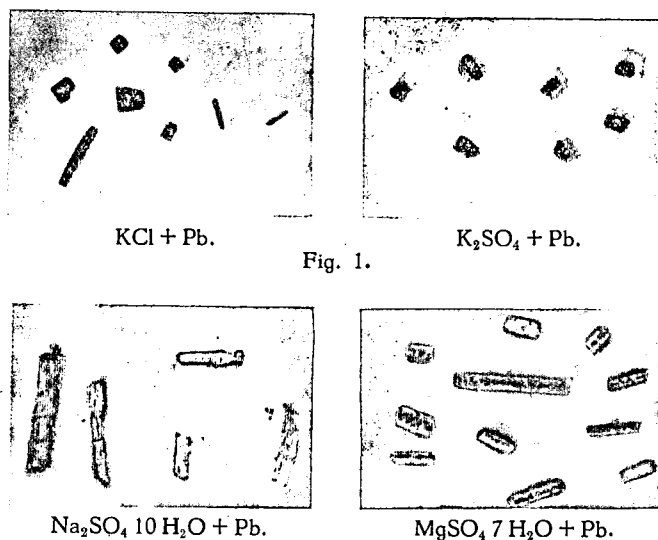


Fig. 1.

Fig. 2.

beeld gegeven van de „mengkristallen” van $\text{KCl} + \text{PbCl}_2$, resp. van $\text{K}_2\text{SO}_4 + \text{PbSO}_4$.

In Fig. 2 vinden we een beeld van natriumsulfaat- resp. magnesiumsulfaatkristallen, welke ThB hadden ingesloten. Hier had geen mengkristalvorming plaats en het ThB verdeelt zich als een radioactief kolloid willekeurig door het kristal. Eigenaardig is, dat zilverchromaat wel met loodchromaat abnormale mengkristallen kan vormen, daarentegen niet met radiumchromaat, ofschoon lood en radium zich anders vrij analoog gedragen. De watervrije sulfaten van kalium en rubidium kunnen kleine hoeveelheden lood en radium onder vorming van abnormale mengkristallen opnemen, terwijl de kristalwaterbevattende sulfaten (zie Fig. 2) dit niet doen. Van algemeen chemisch zoowel als van analytisch standpunt is de mengkristalvorming van alkalihalogeniden met lood van groot belang, welk geval door Hahn en zijn medewerkers uitvoerig is onderzocht. R. Mum-

⁹²⁾ H. Käding, R. Mumbrauer en N. Riehl, Z. physik. Chem. A 161, 362 (1932).

*) Noot bij de correctie:

Intusschen is ons gebleken, dat wanneer bariumsulfaat bij kamertemperatuur uit 0.1 n oplossingen wordt neergeslagen en daarna loodoplossing wordt toegevoegd, het lood zich na 24 uur schudden homogeen in het neerslag verdeelt.

⁹³⁾ Chem. Weekblad 29, 445 (1932).

⁹⁴⁾ O. Hahn, Sitz. ber. preuss. Akad. Wiss. 30, 547 (1930).

brauer ⁹⁵⁾ vond, dat bij de kristallisatie van alkali-halogeniden van het steenzouttype (NaCl, KCl, KBr) eventueel in de oplossing aanwezig lood zich in de kristallen ophoopt, en dat de verdeling weer volgens verg. (3) plaats heeft. Zoo vond hij bij het systeem KCl—ThB een waarde van den verdeelings-coëfficiënt D (verg. 3) van 57 bij 0°. H. Käding ⁹⁶⁾ zette het onderzoek van Mumbrauer voort en bestudeerde de abnormale mengkristalvorming bij aanwezigheid van grootere hoeveelheden van den micro-component, door het ThB met inactief lood te mengen. Hij vond, dat de waarde van D bij de kristallisatie van lood met natriumchloride zeer sterk met stijgende loodconcentratie in de oplossing afnam. Zoo werd er bij 0° een waarde van D voor ThB alleen van 60 gevonden (bij 100° : $D = 10$); bij aanwezigheid van $\frac{1}{1000}$ mol. % lood in de oplossing verminderde D tot 2, om met stijgende loodconcentratie nog verder af te nemen. (Bij LiCl is D met ThB alleen bij 100° slechts 0.4). Bij de kristallisatie van kaliumchloride werd daarentegen een constante waarde van D gevonden tot $\frac{1}{10}$ mol. % lood in de oplossing, en wel heeft er hier een enorme ophooping van lood in het kristal plaats ($D = 57$). Nam de hoeveelheid lood in de oplossing verder toe, dan bleek D af te nemen; b.v. met $\frac{1}{2}$ mol. % lood werd $D = 3$. Van de drie zouten NaCl, KBr, KCl heeft het laatste de sterkst uitgesproken neiging om het lood op te nemen. Onder overigens vergelijkbare omstandigheden werden abnormale mengkristallen met lood gemaakt, nadat 15 % der zouten was uitgekristalliseerd, bevatten ze 0.006 mol. % Pb in NaCl; 0.026 mol. % Pb in KBr en 0.6 mol. % Pb in KCl. Waarschijnlijk is het lood in al deze gevallen als complex ion $PbCl_4$ in de kristallen aanwezig. Onder normale omstandigheden is er geen coprecipitatie van lood met zilverchloride; slechts wanneer het laatste negatief is geladen (overmaat Cl^- in de oplossing) heeft er een adsorptie plaats. Daarentegen is er een sterke „coprecipitatie” van lood, wanneer het zilverchloride uit sterk zoutzure oplossing wordt omgekristalliseerd. Hier zijn de omstandigheden, om het lood als complex ion op te nemen, dan ook wel uiterst gunstig, terwijl de complexvorming praktisch gesproken buitengesloten is bij kristallisatie uit ammoniakaal milieu. In het laatste geval vond Käding dan ook geen lood in het zilverchloride.

Dat het lood als complex ion in het kristal opgenomen wordt, is ook van praktisch belang. Kaliumchloride, dat geringe hoeveelheden lood bevat, kan door omkristallisatie niet worden gezuiverd; integendeel, de kristallen worden hoe langer hoe onzuiverder, daar het lood zich bij de omkristallisatie in de vaste phase ophoopt. Ten slotte kan men een fractie krijgen, die 80—90 % van de oorspronkelijk aanwezige hoeveelheid lood bevat. Deze ophooping vindt onder zeer uiteenlopende omstandigheden plaats, onverschillig of men uit neutraal of zuur milieu, bij kamertemperatuur of bij 100°, door precipitatie met zoutzuur of alcohol kristalliseert. Wanneer men echter bij de kaliumchlorideoplossing loog voegt, wordt het lood in het complex plumbietion overgevoerd en niet langer in het kristalliserende kaliumchloride opgenomen. Op deze wijze is kaliumchloride dus van lood te zuiveren.

Käding trachtte ook nog op de volgende manier aan te toonen, dat het lood niet op actieve plaatsen in het alkali-halogenide was „geadsorbeerd”. Het bleek hem n.l., dat noch één-, noch driewaardig thallium het lood kon verplaatsen. Evenwel bewijzen deze proeven toch niet, dat het lood niet op actieve plaatsen aanwezig is. Immers het lood kan slechts als complex halogenide in de kristallen worden opgenomen; om deze reden ware het beter geweest, als Käding zijn proeven had uitgevoerd met metaalchloriden, welke een sterke neiging hebben met een overmaat chloride complexen te vormen (b.v. $CdCl_2$, $SbCl_3$).

Evenals bij het zilverchromaat gedraagt het radium zich ook bij de kristallisatie van halogeniden geheel verschillend van lood; het eerste wordt n.l. niet door de halogeniden opgenomen. De mengkristalvorming der alkali-halogeniden met lood is beperkt tot een bepaalde loodconcentratie in de oplossing is bereikt, deze is het grootst bij kaliumchloride, minder bij kaliumbromide en het minst bij natriumchloride. Dat de structuur van het gastheerkristal van overwegende betekenis is, blijkt wel uit het feit, dat halogeniden van het caesiumchloridetype slechts sporen lood kunnen opnemen. Zoo vond Käding, dat ammoniumjodide, dat bij kamertemperatuur in het klipzouttype kristalliseert, veel lood kan opnemen. Bij temperaturen beneden -17.5° kristalliseert het echter in het caesiumchloridetype en neemt dan geen lood meer op. Kaliumjodide, dat in het steenzouttype kristalliseert, kan veel lood opnemen, thallium- en ammoniumchloride, die in het caesiumchloridetype kristalliseeren, nemen daarentegen geen lood op. De groote invloed van de kristalstructuur op de abnormale mengkristalvorming blijkt ook uit proeven, waarbij Käding natriumchloride en bromide anhydrisch (kubisch) en als tweede hydraten bij 0° (monoklien) liet kristalliseeren. In het eerste geval werd het thorium B homogeen opgenomen; de hydraten waren echter radioinactief. Het schijnt me, dat er tusschen de abnormale mengkristalvorming van O. Hahn en de nog niet opgehelderde mengkristalvorming van b.v. ammoniumchloride met ferrichloride of andere metaalchloriden (Bakhuis-Roozeboom, Neuhaus, Spangenberg, Balarew) een nauw verband bestaat.

Otto Hahn ⁹⁷⁾ wijst op de geochemische betekenis van de mengkristalvorming van lood met natrium- en kaliumchloride. Wanneer een zeebekken, zooals in de Deutsche laagvlakte voorkwam, van den oceaan wordt afgesloten, scheidt zich bij het langzame indampen eerst gips af, dat met lood geen mengkristallen vormt. Daarna scheidt het steenzout zich af en ten slotte de gemakkelijk oplosbare magnesium- en kaliumzouten (Abraumsalze). De oceanen bevatten nu uiterst kleine hoeveelheden radioactieve elementen, wat uit eenvoudige metingen van het emanatievermogen blijkt. Volgens W. J. Vernadsky ⁹⁸⁾ is er geen twijfel, dat het primaire radiumelement uraan voorkomt. Men zou dus verwachten, dat het uit het uraan ontstane lood in de keukenzoutlagen van de Noord-Duitsche steenzoutbekkens aanwezig moet zijn, en wel in de eerste kristallisaten meer dan in de latere afscheidingen, omdat het lood zoo sterk wordt opgehoopt. Uit voorloopige proeven, door H. J. Born in Hahn's laboratorium uitgevoerd, blijkt nu, dat het

⁹⁵⁾ R. Mumbrauer, Z. physik. Chem. A 156, 113 (1931).

⁹⁶⁾ H. Käding, Z. physik. Chem. A 162, 174 (1932).

⁹⁷⁾ O. Hahn, Sitz. ber. preuss. Akad. Wiss. 7 Januari 1932.

⁹⁸⁾ W. J. Vernadsky, Geochemie Leipzig 1930, p. 258.

natuurlijke steenzout inderdaad lood bevat. Bij de verdere uitdamping van het water (na de afscheiding van steenzout) neemt de concentratie van met steenzout en magnesiumzouten niet-isomerische radium-elementen hoe langer hoe meer toe, in het bijzonder het uraan en het daaruit ontstane radium. Uit deze ontstaat nu weer uraanlood en hieruit weer radiumlood. Ten slotte komt het nu tot de afscheiding van magnesium- en kaliumzouten. Het $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ en het carnalliet (KCl , $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) zijn niet in staat lood in hun rooster op te nemen. Anders is het echter met secundair uit carnalliet gevormde sylvien (KCl), dat, zooals we gezien hebben, het lood in zijn kristallisatie zeer sterk ophoopt. In twee zeer zuivere sylvienmonsters kon Hahn dan ook met zekerheid — ofschoon in kleinere hoeveelheden dan in het steenzout — lood aantoonen.

In verband met de coprecipitatie van sporen radioactieve stoffen willen we tenslotte de interessante proeven, door R. Mumbrauer ⁹⁹⁾ in Hahn's laboratorium uitgevoerd, noemen. Als primaire neerslagen nam Mumbrauer zilversulfaat, zilveroxalaat, zilverchromaat en loodchromaat, en hij bestudeerde de adsorptie (feitelijk coprecipitatie) van lood (ThB) en radium (ThX). Er werd op twee manieren geprecipiteerd:

a) vlug bij kamertemperatuur bij aanwezigheid van een overmaat van het roosterkation (als nitraat), zoowel als van het roosteranion (als kalium- of natriumzout);

b) zeer langzaam uit oververzadigde oplossing bij kamertemperatuur.

Enkele resultaten willen we hier wat uitvoeriger weergeven, omdat ze zoo fraai de vroeger door mij afgeleide algemeene regelen der coprecipitatie ¹⁰⁰⁾ bevestigen.

De verkregen resultaten waren met behulp van de algemeene regelen der coprecipitatie reeds te voorspellen:

a) Wanneer men precipiteert bij aanwezigheid van een overmaat sulfaat (Tabel 1) is het voor de zich vormende kristallen gemakkelijker om lood te adsorberen, dan wanneer er een overmaat zilver aanwezig is.

Inderdaad blijkt de coprecipitatie van lood bij aanwezigheid van een overmaat sulfaat groter te zijn, dan wanneer een overmaat zilver aanwezig is. (Tabel 2).

b) Zilversulfaat is vrij gemakkelijk oplosbaar en kristalliseert in groote kristallen. Toevoeging van alcohol vermeerderd de kristallisatiesnelheid; het oppervlak der gevormde kristallen wordt groter en de coprecipitatie van lood neemt toe.

c) Bij zeer langzame kristallisatie wordt veel minder lood gecoprecipiteerd, omdat de kristallen nu tot groote afmetingen kunnen groeien. Evenwel moet men met de interpretatie dezer proeven voorzichtig zijn, omdat Mumbrauer hier in 1 n salpeterzuur werkte, zoodat er waarschijnlijk een sterke verdringing van geadsorbeerde loodionen door waterstofionen heeft plaats gevonden. Wanneer de kristallisatie

⁹⁹⁾ R. Mumbrauer Z. physik. Chem. A 163, 142 (1933).

¹⁰⁰⁾ Chem. Weekblad 29, 445 (1932).

Tabel 11. Coprecipitatie van ThB(Pb) met zilversulfaat (Mumbrauer).

Overmaat sulfaat; zwavelzuur-concentratie 0.02 n; vlugge precipitatie.

Oplosmiddel	Ag geprecipiteerd in %	Lood geprecipiteerd in %	$\frac{\% \text{ Pb}}{\% \text{ Ag}}$ geprecipiteerd
Water	67.9	26.1	0.38
	59.7	27.5	0.46
	51.6	20.1	0.39
23%-ige alkohol	83.6	47.8	0.57
	80.3	56.7	0.71
	79.3	54.6	0.69
37%-ige alkohol	85.9	81.7	0.95
	93.2	90.2	0.97

Tabel 12. Coprecipitatie van ThB(Pb) met zilversulfaat (Mumbrauer).

Overmaat zilver; concentratie zwavelzuur 0.02 n; snelle precipitatie.

Oplosmiddel	Ag geprecipiteerd in %	Lood geprecipiteerd in %	$\frac{\% \text{ Pb}}{\% \text{ Ag}}$ geprecipiteerd
Water	73.2	7.7	0.10
	69.6	10.1	0.15
	60.8	10.5	0.17
23 % alkohol	77.5	28.2	0.36
	69.8	26.3	0.38
	47.9	18.0	0.37
37 % alkohol	93.4	59.3	0.63
	89.8	54.9	0.61

langzaam in neutraal milieu zou zijn uitgevoerd, ware het resultaat misschien juist het omgekeerde geweest van dat, hetwelk Mumbrauer in sterk zuur milieu vond.

Overigens is het jammer, dat Mumbrauer niet den invloed van den tijd van staan en de behandeling van het neerslag na de precipitatie heeft bestudeerd (zie de volgende twee hoofdstukken).

De systemen $\text{Ag}_2\text{SO}_4\text{—Ra(ThX)SO}_4$, $\text{Ag}_2\text{Ox—PbOx}$, $\text{Ag}_2\text{CrO}_4\text{—RaCrO}_4$, $\text{PbCrO}_4\text{—RaCrO}_4$ gedragen zich kwalitatief juist zoo als het systeem $\text{Ag}_2\text{SO}_4\text{—PbSO}_4$. Eigenaardig daarentegen is het, dat radium niet met zilveroxalaat meegesleept wordt; het ware interessant om te onderzoeken, of hiervoor een complexvorming van radium met oxalaationen aansprakelijk is. Het systeem $\text{Ag}_2\text{CrO}_4\text{—(ThB)CrO}_4$ is geheel verschillend van de bovengenoemde gevallen. Zooals is gemeld, had men reeds vroeger in Hahn's laboratorium gevonden, dat sporen lood als mengkristal in zilverchromaat worden opgenomen. Mumbrauer vond nu de in tabel 13 aangegeven verdeelingscoëfficiënt D van lood tusschen oplossing en zilverchromaat.

Tabel 13. Verdeelingscoëfficiënt D van lood tusschen zilverchromaat en oplossing (Mumbrauer).

Langzame kristallisatie; 0.02 n HNO_3			Vlugge precipitatie. Overmaat $\text{CrO}_4^{=}$			Vlugge precipitatie. Overmaat Ag^+		
Ag geppt. in %	Pb geppt. in %	D	Ag geppt. in %	Pb geppt. in %	D	Ag geppt. in %	Pb geppt. in %	D
27.4	27.5	1.01	75.4	99.0	1.31	75.7	99.5	1.31
34.5	37.5	1.14	75.8	98.9	1.30	75.4	99.7	1.32
62.3	68.2	1.30	78.3	99.4	1.27	79.3	99.6	1.26
72.5	79.7	1.50						

Bij de vlugge precipitatie vindt Mumbrauer dus een constante waarde van D, onafhankelijk van het feit, of er een overmaat roosterkation of roosteranion gedurende de precipitatie aanwezig was. Bij een normale mengkristalvorming ware een dergelijk resultaat zeker niet te verwachten geweest, omdat er bij de snelle afscheiding van het zilverschroomaat geen adsorptie-evenwicht is, zoodat men meer coprecipitatie van lood zou moeten vinden bij aanwezigheid van een overmaat chromaat, dan van een overmaat zilver. Men zou de verkregen resultaten slechts kunnen verklaren door aan te nemen, dat het primaire neerslag een omkristallisatie onderging, alvorens het werd verzameld. Mumbrauer's beschrijving der proeven maakt een dergelijke omkristallisatie echter niet waarschijnlijk.

Samenvatting:

1) Het is gewenscht, om de vorming en eigenschappen der „nieuwsoortige” mengkristallen van Grimm aan systemen van BaSO_4 met alkaliperchloraten en alkalipermanganaten e.d. nader te onderzoeken. Het is niet duidelijk, dat in alle door Grimm c.s. beschreven gevallen mengkristalvorming optreedt.

2) Bij de normale mengkristalvorming kan men afhankelijk van de vormingssnelheid der kristallen een logaritmische verdeling van den microcomponent tusschen oplossing en kristal vinden (Doerner en Hoskins; verg. (2)) of een eenvoudige verdeling volgens den distributieregel van Berthelot-Jungfleisch (verg. (3)), terwijl er een min of meer willekeurige verdeling plaats heeft, wanneer er tijdens de kristallisatie geen adsorptie-evenwicht heerscht, en de kristallen direct worden verzameld. Bij precipitatie onder analytische omstandigheden zal het laatste meestal het geval zijn. Is het primaire neerslag zeer fijn en wordt het door digestie aan een langzame rekristallisatie onderworpen, dan kan de microcomponent zich weer volgens den eenvoudigen verdeelingsregel (verg. 3)) tusschen eindproduct en oplossing verdeelen.

3) De zeer interessante gevallen van mengkristalvorming, welke door O. Hahn en zijn medewerkers zijn beschreven en welke mengkristalvorming kristallografisch niet is te verwachten, zijn voorloopig beter met „abnormale mengkristalvorming” aan te duiden.

BOEKAANKONDIGINGEN.

576.8(022)

M. Langeron, *Précis de microscopie (technique-expérimentation-diagnostic)*; 5me éd. entièrement refondue avec 365 figures dans le texte. Paris, Masson et Cie, 1934. XX en 1205 pp., 19 × 13 cm, geb. fr. 100.

Dit boek, waarvan de eerste druk reeds in 1913 is verschenen, geniet bij medische microscopisten reeds lang een gevestigde reputatie. De schrijver, directeur van het „Laboratoire de Parasitologie à la Faculté de Médecine de Paris”, heeft dan ook tot de ontwikkeling van de microscopische diagnostiek zelf in niet onbelangrijke mate bijgedragen. Het eerste deel (262 pp.) is geheel aan een bespreking van het microscoop en zijn nevenapparaten gewijd, waarbij de schrijver meermalen wijst op de verdiensten van de, hier te lande weinig gebruikte, instrumenten van Fransch fabrikaat. In het tweede deel (374 pp.),

worden de fixe-, insluit- en kleurmethoden uitvoerig uiteengezet. In het derde deel (542 pp.) worden de speciale methoden voor de bestudeering der protozoa, metazoa, alsmede van de dierlijke afscheidingen (speeksel, melk, urine e.d.) behandeld. Ook wordt nog eenige aandacht aan de botanische techniek gegeven; echter is dit in hoofdzaak beperkt tot hetgeen noodig is voor de bestudeering der plantaardige parasieten van de dierlijke organismen. Deze nieuwe druk, welke kennelijk met groote zorg op de hoogte van den tijd is gebracht, zal in medisch-klinische laboratoria niet mogen ontbreken. Maar ook onderzoekers op aanverwant gebied zullen er vele nuttige aanwijzingen in kunnen vinden.

A. J. Kluyver.

* * *

577.158(022)

Hans von Euler, *Chemie der Enzyme*, 2. Teil, 3. Abschnitt: Die Katalasen und die Enzyme der Oxydation und der Reduktion, bearbeitet von H. v. Euler, W. Franke, R. Nilsson und K. Zeile. Mit 134 Abbildungen. München, J. F. Bergmann, 1934, XI en 663 pp., 26 × 17 cm, RM. 58.—.

Het zal velen verheugen, dat van het bekende boek van von Euler, waarvan tot dusver alleen het algemeen gehouden eerste deel en van het speciale deel, alleen die onderdelen, welke op de hydrolasen betrekking hebben, waren verschenen (de laatste aflevering dateert al van 1927!) nu eindelijk ook het deel, dat betrekking heeft op de oxydoreducties het licht heeft gezien. Juist omdat in het laatste decennium de belangstelling zoo geheel verschoven is van de hydrolasen naar de katalysatoren der oxydoreducties zal door vele biochemici met verlangen naar dit deel zijn uitgezien. Opgemerkt kan worden, dat de bewerking van het bewuste gebied over het algemeen alleszins voortreffelijk is, mede tengevolge van de medewerking van de in den titel genoemde specialisten. Belangwekkend is het te constateeren, dat het boek, dat in den eersten druk zich overeenkomstig den titel beperkte tot een beschrijving van de eigenschappen der in de levende cel werkzame katalysatoren, geleidelijk is uitgedijd tot een handboek der algemeene biochemie. Het zwaartepunt ligt geheel op de behandeling van het ademhalingsproces, aangaande hetwelk de Stockholmsche biochemische school zich thans geheel stelt op het standpunt der „einheitliche Deutung”, waarin dus de inzichten van Wieland en die van Warburg tot een harmonisch geheel zijn verwerkt.

Hoewel op ondergeschikte punten wel eenige aanmerkingen zouden zijn te maken, kan het boek warm worden aanbevolen aan ieder, die zich met de meer algemeen gangbare inzichten op biochemisch gebied vertrouwd wil maken.

A. J. Kluyver.

* * *

577.1(058)

Annual Review of Biochemistry, Volume III, edited by J. M. Luck. Stanford University Press, California, 1934, 558 pp., 15 × 22 cm, geb. \$ 5.—.

De beide voorafgaande deelen van deze „Annual Review” hebben in het algemeen een gunstig onthaal gevonden. Vele biochemici weten dan ook reeds, wat zij van deze publicatie hebben te verwachten, nl. omstreeks 25 door verschillende auteurs samengestelde overzichten van recente onderwerpen betreffende uiteenlopende biochemische onderwerpen. Blijkens het bericht is het de bedoeling een aantal belangrijke onderwerpen geregeld op te nemen, doch anderzijds ook ieder jaar een aantal speciale vraagstukken aan de orde te stellen. Als zoodanig worden voor dit deel genoemd: „The biochemistry of malignant tissue” (Boyland) en „Biochemical und nutritional studies in the field of dentistry” (Koehne and Bunting).

Ook dit jaar wordt er weer over geklaagd, dat plaatsgebrek noopte talrijke belangrijke verhandelingen onbe-

sproken te laten en inderdaad zijn ook hier en daar wel verschillende omissies te constateeren.

Men beseffe dus, dat deze "review" noch naar volledigheid noch naar systematische indeeling van de stof streeft [Vergel. de bespreking van Vol. II in: Chem. Weekblad 30, 773 (1933)]. Heeft men er zich evenwel van vergewist, dat een bepaald onderwerp, waarover men voorlichting zoekt, inderdaad is behandeld, dan zal dit boek doorgaans uitmuntende diensten bewijzen. In dit verband mag ook nog wel eens bijzonder op den lagen prijs worden gewezen.

A. J. Kluyver.

* * *

355.58(021)

Luchtbescherming, deel 1 (organisatie, verduistering, alarmeering), door P. H. A. de Ridder. Uitgegeven vanwege de Studievereniging voor Luchtbescherming bij N. Samson, Alphen a. d. Rijn, 46 pp., 13×19 cm, f 0.50.

Hoewel zeker ook van groot nut voor die plaatsen, waar al een „luchtbeschermings“-dienst bestaat of opgericht zal worden, is dit boekje toch vooral geschikt om propaganda te maken voor de noodzakelijkheid van „luchtbescherming“ voor de burgerbevolking bij hen, die daaraan nog niet denken.

Na een voorwoord door den Minister van Binnenlandsche Zaken, behandelt het eerste hoofdstuk de organisatie van den luchtbeschermingsdienst, zooals de keuze van het plaatselijk hoofd van dezen dienst en de aanwerving van personeel.

Men verneemt, dat in vreedetijd alles vrijwillig zal geschieden, terwijl in oorlogstijd zoo noodig burgers als hulp aangewezen worden. De aanschaffing van materiaal, zooals o. a. gasmaskers, kan men niet uitstellen tot de nood aan den man is, maar zal nu reeds moeten gebeuren.

Het tweede hoofdstuk behandelt het uitdooven der straatverlichting, of, zooals men dat noemt, de „verduistering“. De noodzakelijke mate van verduistering in verschillende gevallen wordt dan besproken.

Het derde hoofdstuk behandelt tenslotte den alarmeeringdienst, waarbij blijkt van hoe groot belang het is, als deze al van te voren geoefend is.

L. Soberski.

* * *

641.8 : 66(022)

Unfallverhütungsvorschriften der Berufsgenossenschaft der chemischen Industrie. (Grossausgabe). Berlin, C. Heymann, 1934, 229 pp., 15×21 cm, RM. 4.—, geb. RM. 4.80.

Het boekje geeft, zonder enig kommentaar, de nieuwe Duitse veiligheidsvoorschriften zoals ze na 1 April 1934 zullen gelden voor de chemische industrie en alle bedrijven die er enigszins mee verbonden zijn (steengroeven, baggerwerken ed.). Vergeleken met de Nederlandse, zijn de Duitse voorschriften zeer gedetailleerd, waardoor vaak veranderingen nodig zijn. Door de droge opsomming van het wettenmateriaal is het boekje weinig aantrekkelijk.

A. Gorter.

* * *

539.15(022)

K. Rast, Atomtheorie und Atombau. J. A. Barth, Leipzig, 1934, 138 pp., 28 Abb., 15×21 cm, RM. 6.60.

Rast geeft een inleiding tot de (quanten)theorie van het atoom en tot die van het periodiek systeem. Het is een boeiend geschreven werk. Op enkele plaatsen geeft de schrijver een te „simplistische“ voorstelling van zaken. Ik wijs b.v. op pg. 114, waar van de beroemde vork van Aston's pakeffectkromme slechts één tak wordt gegeven met de mededeeling, dat er enkele elementen buiten de kromme vallen.

De aandacht moet ik verder vestigen op twee onjuist-

heden en wel: 1e op pg. 83, waar ten onrechte beweerd wordt, dat het tweede (azimuthaal) quantengetal aanleiding geeft tot een periheliumdraaiing. Het azimuthaal quantengetal dient slechts om onder alle mechanisch mogelijke Keplerellipsen van een bepaald energieniveau de quantentheoretische aan te wijzen. De oorzaak van deze misgreep is waarschijnlijk gelegen in het feit, dat bij een verfijning der theorie (die met een verandering der electronenmassa met de snelheid rekening houdt) een periheliumdraaiing optreedt, die ook door het azimuthaalquantum bepaald wordt. Op pg. 90 is de opmerking: „der Ort eines Elektrons in seiner Bahn ist durch vier quantenzahlen so genau festgelegt, dass an diesem Ort nicht noch ein Elektron sein kann...“ etc. onjuist. Immers de quantengetallen hebben uitsluitend betrekking op baan en spin.

Conclusie: Ik kan aan ieder, die meent te kunnen volstaan met een oppervlakkige kennismaking met de macht der quantentheorie en met de beteekenis van het Pauli-principe voor de theorie van het periodiek systeem, de lectuur ten zeerste aanbevelen.

E. M. Bruins.

* * *

576.85(022)

P. Dorff, Die Eisenorganismen, Systematik und Morphologie, Pflanzenforschung. Heft 16. Jena, Gustav Fischer, 1934, 62 pp., 17×25 cm, RM. 3.60.

Naast de bekende monografieën over de ijzerbacteriën van Cholodny en Ellis verdient ook deze studie van Dorff zeer zeker een plaats, voornamelijk omdat ze in vele opzichten uitvoeriger is; de schrijver heeft in zijn overzicht nl. behalve de organismen, die ijzer uit oplosingen neerslaan en in hun membraan ophopen, ook diegene beschreven, die het ijzer niet in hun lichamen ophopen, maar vrij afscheiden (type *Siderococcus*).

In het bijzonder in het waterleidingbedrijf kunnen al deze organismen veel last veroorzaken; men heeft hier een betrouwbare gids om ze te determineren. Aan het slot is bovendien een uitvoerige literatuurlijst opgenomen.

De uitvoering is uitstekend, foto's en tekeningen zijn zeer duidelijk gereproduceerd.

L. H. Louwe Kooijmans.

* * *

547 + 612.015(024)

Erwin Schädendorf, Praktikum der organischen und physiologischen Chemie für Mediziner. Wien, E. Haim & Co., 1933, 111 pp., 12×17 cm, RM 3.—.

In dit boekje wordt het practicum gegeven, dat de medische studenten aan de Oostenrijksche Hoogeschoolen moeten volgen. Aan een nauwkeurige beschrijving van de methode waarop de verschillende experimenten, welke nagenoeg alleen uit proeven met reageerbuizen bestaan, uitgevoerd moeten worden, gaat een uitleg vooraf. Dit laatste lijkt mij op verscheidene plaatsen veel te beknopt, zoodat een goed begripen van de uit te voeren reacties door studenten die de organische chemie nog niet ernstig bestudeerd hebben, niet altijd mogelijk zal zijn zonder daarnaast een goed leerboek te raadplegen.

F. Hoeke.

* * *

679.5(058)

The British Plastics Yearbook 1934. The handbook and guide to the plastics industry. Plastics Press Ltd., London, 566 pp., 16×24 cm, geb. 7/6.

Evenals de vorige jaarboeken (deze is het vierde), is ook dit boek te verdeelen in twee afdelingen, waarvan de eerste (156 pp.) niet minder dan 17 zeer interessante artikelen bevat, waaronder enkele zeer uitvoerige, geschreven door vooraanstaande personen uit dezen tak van industrie. In dit gedeelte vindt men zoowel weten,

schappelijke als technische artikelen, zoodat het geheel een overzicht biedt van hetgeen men in de industrie der plastische massa's heeft bereikt.

Het tweede gedeelte bevat een wereld-adreslijst en verder alphabetische lijsten der zoogen. fantasienamen met korte beschrijvingen der producten, van chemicaliën met vermelding der leveranciers, van machines en apparaten, van de diverse voortbrengselen met vermelding van producenten (100 pp.) en een overzicht der verschillende vereenigingen, alles betrekking hebbende op de industrie der plastische producten. Het boek besluit met eenige, meer algemeene, praktische tabellen.

Ter aanbeveling zij nog vermeld, dat van het eerste Yearbook 1931 (228 pp.) nog enkele exemplaren voorradig zijn, terwijl de edities 1932 en 1933 geheel zijn uitverkocht.

Voor ieder, die met deze industrie in aanraking komt, moet kennismaking met dit boek gewenscht en door den buitengewoon lagen prijs mogelijk worden geacht.

A. R. Veldman.

* * *

628.1(022)

W. H. Maxwell, Water Supply Problems and Developments. Londen, I. Pitman & Sons, 1934, 248 pp., 14 × 22 cm, geb. 21/-.

Een boek in het bijzonder geschreven als leidraad voor waterleidingingenieurs, maar waarin een ruime plaats is ingeruimd aan de chemie en bacteriologie van het waterleidingbedrijf. De schrijver heeft nl. getracht een overzicht te geven van de betekenis der grootheden, die bij de analyse worden bepaald en van het voorkomen van allerlei soorten organismen. Dit overzicht, hoewel uiteraard enigszins aan de oppervlakte blijvend, is ongetwijfeld geslaagd te noemen. Zeer toe te juichen is ook de aandrang, die hierin op de technici wordt uitgeoefend om door uitgebreide laboratoriumproeven eerst de meest juiste zuiveringswijze voor een bepaalde watersoort na te gaan en om een goede bacteriologische hoedanigheid van het eindprodukt primair te stellen.

In het technische gedeelte, dat minder overzichtelijk is, worden ook de nieuwste snufjes op dit gebied besproken; een zeer grote plaats wordt hier ingeruimd aan een uitvoerige beschrijving van een tweetal door de schrijver ontworpen pompstations.

Ondanks veel goeds, wat dit boek biedt, legt men het toch na bestudering met een onbevredigd gevoel neer, doordat alles wat Engels is er zo in verheerlijkt wordt en buitenlandse onderzoekingen en fabrieken blijkbaar geen vermelding waard worden geacht. Uitspraken van Sir Alex Houston worden als een soort orakeltaal beschouwd, terwijl men bijv. de namen van Tillmans, Olzewski, Hoover en andere internationale bekendheden vergeefs zal zoeken.

L. H. Louwe Kooijmans.

* * *

633 + 632(08)

Inlichtingen en onderzoekingen van de afdeling Handelsmuseum in 1933. Koninklijke Vereeniging Koloniaal Instituut, Amsterdam, Mededeeling No. 35; 144 pp., 16 × 22 cm, f2 —.

Een deel van een encyclopaedie (er zijn nog 4 deelen verschenen sedert 1930) zou men dit werkje kunnen noemen, in verband met het groote aantal (52) onderwerpen, dat wordt aangesneden. Alles wat erin staat is geheel oorspronkelijk en gloednieuw: een samenvatting van de resultaten en van de uitgebreide, veelomvattende werkzaamheden van de afdeling Handelsmuseum. De stof is in de volgende rubrieken verdeeld: aetherische oliën; dierlijke producten: geneesmiddelen; gommen en harsen; hout; koffie; minerale grondstoffen; oliën en vetten; plantenziekten en -plagen; rubber; specerijen; suiker; varia; vezels; vruchten; zaden.

Een duidelijk register vormt de waardige afsluiting

van dit interessante, overzichtelijk ingedeelde boekje, dat door een paar dozijn foto's verlicht is.

W. M. Nijhof.

* * *

539.15(022)

John Tutin, The Atom, with an introduction by F. Soddy, F.R.S. Longmans, Green and Co., London, 1934, 109 pp., 14 × 22 cm, geb. 6/—.

Dit boekje is een eenvoudige weergave (zonder wetkunde) van een nieuwe atoomtheorie. In vele opzichten vormt deze de antipode van het Rutherford-Bohrsche atoommodel. De kern bestaat hier alleen uit electronen, terwijl de protonen met enkele electronen in het omhulsel worden geplaatst.

Met atoomgewicht, atoomnummer, valentie, electrisch geleidingsvermogen en aanwezigheid van geïsoleerde protonen als voornaamste criteria weet Tutin voor de meeste atomen een zeer bruikbaar model op te stellen. Het groote chemische en physische verschil bijv. tusschen B, C en N komt nu reeds in den bouw der atoomschil tot uiting.

De mysterieuze stabiliteit van de „edelgas-configuratie" verdwijnt van het tooneel, om plaats te maken voor electro-magnetische bindingen tusschen de atomen, waarbij, in tegenstelling tot de theorie van Kassel, ionenvorming als secundair verschijnsel optreedt. Hierdoor wordt het enorme verschil tusschen ionenvorming in oplossingen en in gassen duidelijk.

De wiskundige behandeling van het nieuwe atoommodel schijnt geheel analoog te zijn met die van het oude.

Voor 't eerst gelukt het hier aan te toonen, dat het mogelijk is, de wet der causaliteit toe te passen op de desintegratie van radio-actieve atomen: Tutin bespreekt het „mechanisme" van de α - en β -straling.

Ook in de Röntgen-spectroscopie, de metallurgie en het magnetisme viert de nieuwe theorie haar triomphen.

Daar vooral op het gebied der chemie het atoommodel van Tutin vele nieuwe perspectieven opent, is het nauwelijks noodig dit boekje in de belangstelling der chemici aan te bevelen. Juist omdat dit atoommodel nog veelzijdige kritiek behoeft, zal het zeker in een zeer snel tempo zijn weg wel vinden naar alle rangen en standen onder chemici en physici.

E. W. Lindeijer.

* * *

547(076)

Laboratory Experiments in Organic Chemistry, by R. Adams and J. R. Johnson; revised edition. New-York, The Macmillan Co., 1933, 363 pp., 14 × 22 cm, geb. \$ 1.90.

De nieuwe editie van dit boek verdient naar onze meening warm te worden aanbevolen als handleiding voor het praktische deel van organisch onderwijs aan beginners. In het eerste deel behandelen de schrijvers de meest algemeene methoden van zuivering en analyse. Merkwaardigerwijze wordt hierbij slechts de zuurstofbepaling van ter Meulen en Heslinga vermeld. Het tweede deel geeft op even heldere wijze voorschriften voor een reeks goed gekozen begin-paerparaten, telkens gevolgd door eenige toepasselijke vragen. Het geheel is zóo geordend en gesteld, dat den gebruikers steeds weer wordt ingeprent: „begrip van het waarom van uw handelingen is allernoodzakelijkst." Wat de praktijk zelf aangaat, worden ter plaatse alleszins voldoende verklaringen gegeven. Wat de theorie betreft, geeft de handleiding dit echter terecht niet, zoodat in dit opzicht, ook tijdens het uitvoeren van de proeven, terdege aanvulling noodig is. Dit uitstekende boek stelt voor een goed gebruik zeer hoge eischen aan de assistenten; goed toegepast, is het de moeite overwaard. De uitvoering is degelijk en de prijs laag.

F. P. A. Tellegen.

* * *

612.015.3(022)

Abderhalden, Handbuch der biol. Arbeitsmethoden, Lief. 428 (Abt. IV, Teil 13, Heft 6). Urban & Schwarzenberg, Berlin, 1934, 131 pp., 18×26 cm, RM. 6.50.

Deze aflevering, behoorende tot de afdeling „Quantitative Stoffwechseluntersuchungen“, bevat een tweetal bijdragen tot de methodiek dezer onderzoekingen, nl. F. G. Benedict (Boston), V. Coropatchinsky (Boston) en E. G. Ritzman (Durham), Technik der Messung des Gesamtstoffwechsels und des Energiebedarfes von Haustieren, en F. G. Benedict (Boston), Zwei elektrisch kompensierte Emissions-Kalorimeter für kleine Tiere und Sänglinge und für Erwachsene. Beide bijdragen met 20 afbeeldingen.

J. Selman.

* * *

669(038)

H. Freeman, English-German Dictionary for Metallurgists; Part II: English-German. Leipzig, O. Spamer, 1934, 347 pp., 12×18 cm, geb. RM. 25.—.

Het eerste deel van dit woordenboek werd door mij reeds besproken in het Chem. Weekblad 1934, p. 309. Aangezien inhoud en uitvoering van het tweede deel geheel gelijk zijn aan die van het eerste deel, kan naar deze bespreking verwezen worden.

P. L. Blanken.

PERSONALIA, ENZ.

Op 3 September is overleden Ir. Dr. A. R. van Linge, oud-directeur en presidentcommissaris der N.V. Nederlandsche Kinefabriek Maarssen.

* * *

Dr. J. M. G. Henrar is benoemd tot chef van het laboratorium van de N.V. Vereenigde Nederlandsche Chamotte-Fabrieken te Geldermalsen.

* * *

Merk Nenorm. De Hoofdkommissie voor de Normalisatie in Nederland heeft op verzoek van belanghebbenden besloten tot de instelling van het woordmerk *Nenorm*. Dit merk is door het Bureau voor den Industrieel Eigendom ingeschreven den 17den April 1934 onder No. 66370. Het merk dient ter aanduiding van genormaliseerde waren; onder bepaalde voorwaarden kan voor het gebruik van het merk aan fabrikanten van deze waren door de Hoofdkommissie vergunning worden verleend.

Het merk *Nenorm* (Nederlandsch normaal) is te beschouwen als een genormaliseerde handelsaanduiding; met het aanbrengen daarvan neemt de fabrikant de garantie op zich, dat de betreffende waren geheel voldoen aan de daarvoor door de Hoofdkommissie vastgestelde normalen. Fabrikanten zullen in dit merk een eenvoudig middel vinden om aan te duiden, dat hun waren in overeenstemming zijn met bedoelde normalen, terwijl voor verbruikers de keuring en controle van leveringen aanzienlijk kan worden vergemakkelijkt.

Aangezien niet alle waren geschikt zijn voor de toepassing van dit merk, bepaalt de Hoofdkommissie, welke waren, waarvoor door haar normalen zijn vastgesteld, in aanmerking zullen komen om van het merk *Nenorm* te worden voorzien. Hiertoe zal de Hoofdkommissie het advies inwinnen van de normalisatiecommissie, die werkzaam is op het betrokken gebied.

Voor nadere bijzonderheden, die aan het verleen van een machtiging tot het aanbrengen van het merk zijn verbonden, wordt verwezen naar het Centraal Normalisatie-Bureau, Willem Witsenplein 6, 's-Gravenhage.

* * *

Mendelejeff-herdenking te Leningrad. Aan deze op 10 September plaats vindende plechtigheid zijn, behalve bezoeken aan wetenschappelijke instellingen, musea en fabrieken te Leningrad, ook verschillende excursies verbonden: o.a. naar Pulkowo, Detskoje Sselo en Pawlowsk, met bezichtiging van observatorium, park en kasteelen en naar Peterhof met park en kasteel. Verder vindt een reis plaats naar Moskou, Dnieprostroj en Charkow. Te Moskou worden wetenschappelijke instellingen, musea, het Kreml en het sanatorium voor wetenschappelijke arbeiders bezichtigd; te Dnieprostroj bezoekt men den dam en de hydro-

electrische centrale, te Charkow het industrieplein en een groote fabriek.

Verder vindt op 15 September in het Laboratorium voor chemische physica te Leningrad een discussie plaats over vraagstukken op het gebied der chemische kinetika, vooral de theorie der ketterreacties, waartoe o.a. Bodenstein, Brönsted, von Euler, Hinshelwood, Jorissen, Polanyi, Wieland en Willstätter zijn uitgenoodigd. Van de Russische chemici zullen daaraan o.a. Bach, Frumkin, Kondratjew, Roginski en Semenov deelnemen.

CORRESPONDENTIE, ENZ.

Wie levert SO₂ in kleine cylinders?

* * *

Welke fabrieken in Nederland verwerken diaethylazijnzuur en voor welk product wordt deze verbinding gebruikt?

* * *

Men verzoekt ons mede te deelen, dat het adres der „Dechema, Deutsche Gesellschaft für chemisches Apparatewesen E.V.“ sedert 1 Juli 1934 is geworden: Berlin W 35, Potsdamerstrasse 103 A.

* * *

Bibliographie néerlandaise. Hun, die chemische verhandelingen publiceerden in andere tijdschriften dan het Recueil, wordt verzocht na te zien, of in de lijsten, welke in genoemd tijdschrift werden opgenomen, ook hun publicaties voorkomen. Overdrukjes of een opgave van ontbrekende titels worden gaarne verwacht.

* * *

Afleveringen Rec. trav. chim. en Chem. Weekblad. Afleveringen (en deelen) van deze tijdschriften, welke men niet wensch te bewaren, gelieve men te zenden aan het Redactie-bureau, Leiden, Zoeterwoudsche Singel 18.

VRAAG EN AANBOD.

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

Ter overneming gevraagd:

Dissertatie H. Frencken.
Beckurts, Die Massanalyse.
Michaelis, Die Wasserstoffionenkonzentration I & II.
I. M. Kolthoff, Säure-Basen-Indicatoren.
Droogstoofje.
Secal-molentje.
Tinctuurpersje.
Toestel v. Petit voor caps. amyl.
Granulenplank.
Vormen voor gelatin. caps.
Tablettenpersje.
Bougiespers.
Gietvorm voor staafjes.
Bovenweger.
Gebruikte Ecco-trommelcentrifuge, 220 V.
Laboratoriummolen voor suikerbieten enz., handkracht.
Sharpless-laboratoriumsupercentrifuge.

Ter overneming aangeboden:

Gehes Codex 1929 met Nachträge 1930 en 1931.
R. Escales, Industrielle Chemie, 1912.
S. Fränkel, Arzneimittel-Synthese, 1912.
E. Dietrich, Neues pharm. Manual, 1909.
Lassar-Cohn, Arbeitsmethoden, 1907.
J. Meyer, Der Gaskampf u. die chem. Kampfstoffe.
J. Am. Chem. Soc. 1931 en 1932.
Projectieapparaat (epidiascoop).
Astron. kijker, lin. vergr. 40 en 80×, op statief.
A. Schoenflies, Theorie der Kristallstruktur, 1923.
Hurwitz-Courant, Funktionentheorie, 1922.
M. Planck, Thermodynamik, 1921.
M. Planck, Einf. in die allgem. Mechanik, 1921.
A. Sommerfeld, Atombau u. Spektrallinien, Ergänzungsband, 1929.
J. Rice, Relativity, 1923.
M. von Laue, Die Relativitätstheorie I, 1921.

Het aangeboden en gevraagde wordt driemaal geplaatst. Wensch 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.