

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, werk, enz. — Analyst-examen. — Prof. Dr. Ernst Cohen, Eene halve eeuw osmotische druk. — Dr. E. J. W. Verwey, Uitwisseling van „tegen-ionen”. — Boekaankondigingen. — Chemische kringen. — Personalialia, enz. — Correspondentie, enz. — Cursus metaalkunde en metaalonderzoek. — Vraag en aanbod.

MEDEDEELINGEN VAN HET ALGEMEEN BESTUUR DER NEDERLANDSCHE CHEMISCHE VEREENIGING.

Te Wageningen is in den ouderdom van 56 jaar overleden Prof. Dr. Ir. N. L. Söhngen, hoogleeraar aan de Landbouwhoogeschool, lid van de Nederl Chemische Vereeniging.

Candidaat-leden per 1 Januari 1935:

- 68: Tongeren (Drs. W. van), Utrecht, Nieuwe Gracht 4; voorgesteld door Prof. Dr. N. Schoorl te Utrecht en J. S. N. Cramer, ap. te Amersfoort.
69: Kooijman (Ir. P. L.), Vlaardinger-Ambacht, Rozenlaan 25, scheik. b. d. B. P. M. te Amsterdam; voorgesteld door Dr. Ir. J. Smittenberg en Ir. H. Hoog, beiden te Amsterdam.
70: Witte (C. H. D.), chem. cand., Oegstgeest, Anna v. Burenlaan 11; voorgesteld door Dr. W. B. van Horssen te Leiden en Dr. J. van Heiningen te Koudekerk a. d. Rijn.

Veranderingen aan te brengen in de ledenlijst.

- Blz 26: Berge (Dr. Ir. J. van den), Amsterdam-W., Paramaribostraat 92 I, scheik. b. d. B. P. M.
„ 29: Bosch (Dr. Wouter), Heilo, Rijksstraatweg A 503, scheik. van Jan H. Numan's fabrieken.
„ 41: Graaff—van Brugge (Mevr. Ir. H. C. de), Amsterdam-Z., Titiaanstraat 32.
„ 43: Heim (Ir. G. A. M.), Arnhem, Huyghenslaan 60.
„ 50: Kamermans (M. A.), chem. cand., Amsterdam-Z., P. C. Hooftstraat 106 boven.
„ 60: Meyer (Dr. W.), den Haag, Bentinckstraat 131.
„ 61: Mulder (Dr. H.), Leeuwarden, Sperwerstraat 8.
„ 78: Veer (W. L. C.), chem. cand., Leiden, Lijsterstraat 5.
„ 83: Weijers (M.), chem. cand., Roosendaal (N.B.), Parklaan 2.
„ 83: Wiegand (J. A.), chem. cand., Amsterdam-C., Weteringschans 151.

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

- Blz. 65: Pluim (Ir. J.), c. o. Mannheim-Rheinau (Deutschland), Deutsche Bergin A.G.

* * *

Declaraties.

Leden van Commissies der Ned. Chemische Vereeniging wordt verzocht, hun door de Voorzitters geteekende declaraties zoo spoedig mogelijk, *uiterlijk 15 Januari a.s.*, bij den Penningmeester in te dienen.

Ook declaraties wegens andere vorderingen worden gaarne vóór dien datum ingewacht.

* * *

Supplement op de ledenlijst 1934.

In de maand Februari a.s. zal een supplement verschijnen op het Chemisch Jaarboekje, deel I A (Personalialia), waarin alle sedert de verschijning van dit deel aangebrachte wijzigingen en aanvullingen zullen worden opgenomen.

Den leden, wier titel, beroep en/of adres niet (meer) in overeenstemming is met de in het boekje voorkomende gegevens en die deze verandering nog niet ter kennis van den Secretaris hebben gebracht of onder de in de ledenlijst aan te brengen veranderingen in het Chemisch Weekblad vermeld hebben gezien, wordt dringend verzocht, hiervan ten spoedigste, *in ieder geval vóór 20 Januari a.s.* bericht te zenden, bij voorkeur onder gebruikmaking van een der in de ledenlijst gelegde briefkaarten.

Een zoo nauwkeurig mogelijke ledenlijst is voor alle leden van groot belang.

* * *

Aan de inzenders van verhandelingen, bestemd voor het Recueil des travaux chimiques des Pays-Bas.

Het Algemeen Bestuur heeft in overleg met de Redactie van het Recueil besloten, van 1 Januari 1935 af, *niet alleen het lidmaatschap van de Ned. Chem. Ver., maar bovendien het abonnement op het Recueil* voor inzenders van verhandelingen (bij verhandelingen, die onder de namen van 2 of meer auteurs verschijnen, voor één hunner) verplichtend te stellen, tenzij de verhandeling een uittreksel is uit een dissertatie, en alleen onder den naam van den schrijver van deze verschijnt, in welk geval slechts het lidmaatschap van de Ned. Chem. Ver. van dezen inzender zal worden geëischt.

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

Aangeboden betrekkingen, werk, subsidies, enz.

Octrooibureau zoekt met 1 Febr. 1935 een scheik. ing. of doctor i. d. chemie. Vereischten: eenige jaren praktijk in de industrie en goede talenkennis. Zie verder de adv. in No. 49.

Octrooibezorger gevraagd of ingenieur, die daarvoor studeert, bij voorkeur chemicus. Zie verder de advertentie in No. 50.

Emaillerefabriek vraagt voor tijdelijk een jongen chemicus, eenigszins bekend met emailleeren of met de aardewerkindustrie. Zie verder de advertentie in No. 51.

Analyst-examen 1^e gedeelte, diploma A en B.

Het schriftelijk gedeelte van dit examen zal waarschijnlijk worden gehouden op 19 Februari a.s., terwijl het mondelinge gedeelte en de manipulaties zullen plaatsvinden in April.

De volledige oproep voor het examen wordt in de volgende aflevering van het Chem. Weekblad opgenomen.

Namens de Centrale Commissie
voor het Analystexamen,

Dr. J. VAN DER LEE, secretaris.

Schiebroek, Adrianalaan 283.

Cursus metaalkunde en metaalonderzoek,
zie blz. 796:

EENE HALVE EEUW OSMOTISCHE DRUK¹⁾

door

ERNST COHEN.

„La meilleure preuve qu'un observateur est dans la vérité c'est la fécondité non interrompue de ses travaux”.

Pasteur.

„Was in der Zeiten Bildersaal
Jemals ist trefflich gewesen.
Das wird immer einer einmal
Wieder auffrischen und lesen”.

Goethe.

„U bent immers in de suiker, niet waar?” aldus, thans eene halve eeuw geleden, de dischgenoot van van 't Hoff bij gelegenheid van een diner te Amsterdam. Zijn antwoord op die vraag was, dat hij



J. H. van 't Hoff (1852–1911).

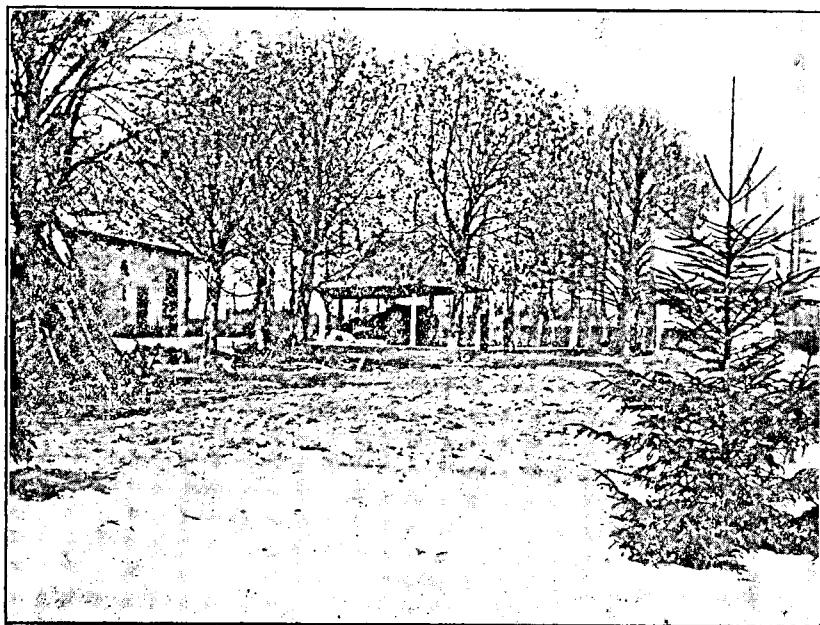
inderdaad „interesse” had voor de suiker, echter niet zoo zeer in den door de vraagster bedoelden zin, dan wel, dat hij zich in het Laboratorium der Universiteit te Amsterdam bezighield met problemen, waarin zeer verdund suikerwater eene belangrijke rol speelde. Waarschijnlijk heeft bedoelde schoone zich er toen over verwonderd, dat een verstandig man zijnen tijd aan dergelijke beuzelingen kon besteden. Heden, vijftig jaren later, nu de resultaten dier „beuzelingen” gemeengoed zijn geworden, is het eene daad van dankbaarheid, indien de beoefenaren der natuurwetenschap het oogenblik herdenken, waarop Jacobus Henricus van 't Hoff (geb. te Rotterdam 30 Augustus 1852, overl. te Berlijn 1 Maart 1911) die uitkomsten heeft wereldkundig gemaakt. Tevens zullen zij dan met ingenomenheid en bewondering den diep ingrijpenden invloed herdenken, welken zijne „Theorie van den osmotischen druk” en de daarmee nauw samenhangende „Theorie der verdunde oplossingen” op de ontwikkeling der chemie en van zoovele andere wetenschappen heeft geoefend.

¹⁾ Voordracht, gehouden te Amsterdam in de 75ste Algemeene Vergadering der Nederlandsche Chemische Vereeniging op 28 December 1934.

Waar is eene dergelijke herdenking meer op hare plaats dan in de Vereeniging zijner Nederlandsche vakgenooten, tot welker Eereleden hij heeft behoord, waar meer dan in de stad, waar de ideeën, waarom het hier gaat, zijn gerijpt, waar meer dan in de hallen, waar zijne stem gedurende zoo menig jaar heeft weerklonken om jongeren deelgenoot te maken van die denkbeelden, in de hallen, in welke nog heden zijne beeltenis de herinnering aan dien roemrijken tijd bij jongere geslachten levendig houdt.

Wie in den zomer van het jaar 1884 langs den Soestdijker Straatweg van Hilversum naar Baarn is gewandeld, zou links van den weg eene boerderij, „Heideveld”, hebben opgemerkt¹⁾, waar een jong geleerde, sinds 1878 hoogleeraar aan de Universiteit van Amsterdam, met zijn gezin zijne vakantie doorbracht. Die jonge geleerde was van 't Hoff. Eigenlijk kon van vakantie niet worden gesproken, want dag in, dag uit kon men hem bezig zien met het schrijven van eene verhandeling, welker redactie hem geheel vervulde.

De eenige uitspanning, welke hij zich gunde, was van tijd tot tijd een tochtje naar Utrecht, de stad,



Heideveld te Hilversum.

waaraan voor hem zooveel herinneringen verbonden waren, gelijk blijkt uit eenen brief, dien hij mij dertig jaren later schreef: „Ik ken Utrecht door een drie-voudig oponthoud, vóór mijn doctoraal, vóór mijn doctor en aan de veeartsenijschool en, hoewel de toestanden niet altijd rooskleurig waren, vooral in het begin der derde periode, waar de slagen van Kolbe en vele mislukte sollicitatiën, te Breda, te Dordrecht, te Leeuwarden, vielen, was Utrecht toch altijd de stad van mijn hart en zelfs het vertrek naar Amsterdam was voor de niet wetenschappelijke afdeling van mijn gevoelsleven een heele knauw en nog, toen wij te Hilversum woonden, heb ik menigen namiddag gebruikt voor een pelgrimstocht te voet

¹⁾ Bijgaande afbeelding van „Heideveld”, dat sinds is afgebroken, dank ik aan de welwillendheid van den Heer G. C. van den Wall Bake, civ. ing. te Hilversum.

over de hei naar de Vuursche, reeds in 't gezicht van den Dom, en van daar over Maartensdijk naar de stad zelf, waar ik, na een bescheiden bezoek aan enkele aloude lokaliteiten, nog juist per laatsten trein naar Hilversum terug kon. Langzamerhand sletten de gevoelens af, 't was of de Dom bij elk zien kleiner werd „liefde gaat weg door te veel zien, liefde gaat weg door niet zien, liefde gaat weg door plagen, en ook zoo gaat liefde weg” (Maleisch liedje); deze gevoelens betroffen echter geen bepaald persoon, maar meer de stad, de huizen, de omgeving, alles, zooals ik nu begin te gevoelen voor het Spree-Athene.....

Toen het eindelijk gereed was, zond van 't Hoff zijn gewrocht aan „de Hollandsche Maatschappij der Wetenschappen” te Haarlem ter opneming in haar tijdschrift „Archives néerlandaises des sciences exactes et naturelles”, waarin het in het jaar 1885 het licht zag onder den titel „L'équilibre chimique dans les systèmes gazeux ou dissous à l'état dilué”. Eenigen tijd later deed hij dit resultaat zijner overpeinzingen met twee andere verhandelingen, welker inhoud ten nauwste daarmede samenhang, toekomen aan Prof. Otto Pettersson te Stockholm met verzoek het geheel in een of ander Zweedsch tijdschrift te doen opnemen. Inderdaad werd het (den 14den October 1885) door dezen aan de Zweedsche Akademie van Wetenschappen ter publikatie aangeboden.

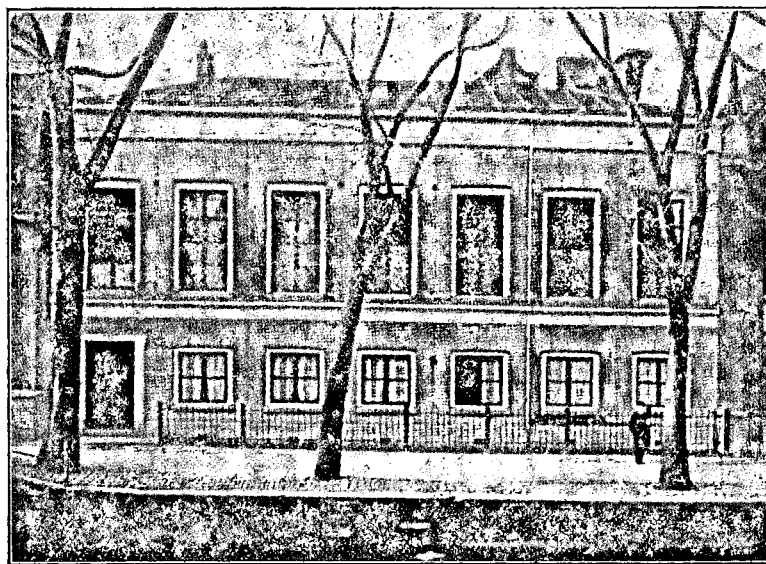
Het ligt voor de hand de vraag te stellen: waarom heeft van 't Hoff zijne verhandelingen in een Zweedsch tijdschrift geplaatst en niet in de Verslagen der Koninklijke Akademie van Wetenschappen te Amsterdam, tot welker leden hij behoorde. Die vraag is inderdaad gesteld en heeft na van 't Hoff's verscheiden in de literatuur tot het ontstaan der meest dwaze commentaren geleid, zoo b.v. tot de opvatting, dat van 't Hoff van plan was geweest zijne verhandeling aan den Noorschen hoogleeraar Waage te zenden, wiens „wet der massawerking” in nauw verband stond met zijn werk, zoodat hij mocht hopen door dezen begrepen te worden. Maar aangezien van 't Hoff meende, dat Noorwegen in Zweden lag en dat Prof. Waage te Stockholm woonde, zond hij zijn manuscript daarheen, waar het in de Zweedsche Akademie van Wetenschappen belandde en in het volgende jaar (1886) gedrukt werd.

Wie aan van 't Hoff's aardrijkskundige kennis mocht twifelen, zal daaromtrent worden gerust gesteld, indien hij het antwoord leest, dat hij mij reeds zoovele jaren vroeger (dd. 29 Sept. 1899) op mijne desbetreffende vraag had doen toekomen: „Gij vraagt mij ook nog naar de reden, waarom ik mijne verhandeling in de Zweedsche en niet in de Nederl. Akademie publiceerde. Dit is mij reeds dikwijls gevraagd. De oorzaak is tweeledig: ter publikatie in de Nederl. Akademie was voor mij geen bijzondere aanleiding, omdat deze corporatie, met haar sterk anti-Duitsch karakter, mij weinig sympathiek was, ter publikatie in de Zweedsche Akademie was er bovendien een bijzondere aanleiding, doordat Pettersson de smeltwarmte van aethyleenbromide voor mij bepaald had en ook juist Arrhenius daarin had geschreven”.

Deze verhandeling, bijna gelijkluidend met die in

de „Archives néerlandaises”, schonk ons, gelijk U allen bekend, niet slechts de wetten van den osmotischen druk en eene theorie der verdunde oplossingen, maar tevens die van het beweeglijk evenwicht en het antwoord op de vraag: hoe kan de affiniteit quantitatief worden gemeten, eene vraag, welke reeds door Boerhaave was gesteld, maar ondanks het pogen van zooveelen na hem, onbeantwoord was gebleven.

Nog heden is het een groot genot den zich allengs ontwikkelenden ideeën-gang van van 't Hoff te volgen, welks eerste begin men reeds kan vinden in zijne later zoo beroemd geworden verhandeling over de „asymmetrische koolstof”, de verhandeling, welke hij, student te Utrecht, in het jaar 1874 had doen verschijnen. „De geheele groepeerings der atomen in de ruimte was tenslotte een uitbouw”, zoo verhaalde van 't Hoff zelf, in later jaren, „welke



van 't Hoff's oude Laboratorium te Amsterdam aan den Groenburgwal.

op de betrekking van eene *physische* eigenschap, de optische activiteit, tot de chemische konstitutie berustte. Jong als ik was, wilde ik vervolgens de betrekkingen tusschen konstitutie en *chemische* eigenschappen leeren kennen. De konstitutie-formule moet immers ten slotte volledig het chemisch gedrag tot uitdrukking brengen. Aldus ontstond mijn boek „Ansichten über die organische Chemie”, dat ge waarschijnlijk niet kent. 't Is ook niet de moeite waard. Voor mijzelf was het echter van beteekenis, want het deed mij zeer scherp het bestaan eener lacune kennen. Laten wij een voorbeeld nemen: Naar men weet, oefent in organische verbindingen de zuurstof een versnellende werking op bijna alle omzettingen: Oxydatie bij CH_4 moeilijker dan bij CH_3OH enz. Wil men daaruit echter belangrijke betrekkingen afleiden, dan is nauwkeurige kennis der reaktiesnelheid vereischte en zoo ging ik mij bezighouden met reaktiesnelheden en ontstonden mijne „Etudes de dynamique chimique”. In de eerste plaats hoofddoel de reaktiesnelheid. Maar onmiddellijk daarnaast het chemisch evenwicht, aangezien immers het evenwicht eensdeels op de gelijkheid van twee tegengestelde reakties berust, aan den anderen kant een vast punt van uitgang levert door zijnen samenhang met de thermodynamica.

Gelijk ge ziet, verwijderde ik mij steeds verder van mijn doel om mijn doel te bereiken; dat gebeurt meer.

En ik moest nog verder, want het probleem van het evenwicht grenst onmiddellijk aan dat van de affiniteit, en zoo was ik beland bij het eenvoudige affiniteitsverschijnsel, dat zich als wateraantrekking manifesteert.....". „Zoo lag de vraag voor de hand, of niet in nog eenvoudiger gevallen (dan bij ontwaterde kristalhydraten) die wateraantrekking op meer direkte wijze kon worden gemeten, en dan is wel de oplossing eener stof in water de eenvoudigste, welke men zich kan voorstellen, veel eenvoudiger dan het binden van kristalwater. Met die vraag op de lippen uit mijn laboratorium komende, ontmoette ik kollega Hugo de Vries en zijn vrouw; de Vries was juist met osmotische proeven bezig en vestigde mijne aandacht op Pfeffer's onderzoekingen".

Die onderzoekingen stelden van 't Hoff in staat de juistheid zijner langs thermodynamischen weg afgeleide wetten voor den osmotischen druk aan het experiment te toetsen en ik vestig er hier uwe bijzondere aandacht op, zulks in verband met hetgeen volgt, dat van 't Hoff zoowel in zijne eerste verhandelingen (1885 en 1886) als in de latere (1887, 1894 en 1900), waarin hij zijne vondst in ruimeren kring bekend maakte, steeds zeer nadrukkelijk heeft betoogd, dat deze wetten, evenals die van Boyle, Gay-Lussac en Avogadro voor verdunde gassen, „grens" wetten zijn, dat zij alleen dan gelden, wanneer men met uiterst verdunde („ideale") oplossingen te doen heeft.

De historie der wetenschap leert, dat nieuwe, verreikende vondsten tot tegenspraak prikkelen. De levensgeschiedenis van zoovele groote natuuronderzoekers, ik noem slechts de namen Lavoisier, Amedeo Avogadro, Georg Simon Ohm, Robert Mayer en J. J. Waterston, leveren daarvoor het treffend bewijs.

En had niet van 't Hoff zelf reeds, alvorens hij ons de theorie van den osmotischen druk schonk, de juistheid van deze uitspraak ervaren? Ik denk daarbij aan den storm van verontwaardiging, dien zijne brochure over de asymmetrische koolstof had doen losbarsten. Daar mij nog telkens blijkt, dat onzen jongeren generaties dit zoo romantisch gedeelte uit van 't Hoff's leven onbekend is — een gevolg van het feit, dat de belangstelling voor de beoefening der geschiedenis van de wetenschap heden ten dage niet ver van het absolute nulpunt verwijderd is — wil ik er hier in het kort nogmaals de aandacht op vestigen. Ik geef daartoe het woord aan Hermann Kolbe, toenmaals (1878) hoogleeraar te Leipzig:

„In einem unlängst veröffentlichten Aufsätze mit gleicher Ueberschrift (Zeichen der Zeit), habe ich als eine der Ursachen des heutigen Rückganges der chemischen Forschung in Deutschland den Mangel an allgemeiner und zugleich auch an gründlicher chemischer Bildung bezeichnet, woran eine nicht geringe Zahl unserer chemischen Professoren zum grossen Nachtheil der Wissenschaft laborirt. Folge davon ist das Ueberhandnehmen des Unkrauts der gelehrt und geistreich scheinenden, in Wirklichkeit trivialen, geistlosen Naturphilosophie, welche, vor 50 Jahren durch die exakte Naturforschung beseitigt, gegenwärtig von Pseudonaturforschern aus der die Verirrungen des menschlichen Geistes beherbergenden

Rumpelkammer wieder hervorgeholt und, gleich einer Dirne modern herausgeputzt und neu geschminkt, in die gute Gesellschaft, wohin sie nicht gehört, einzuschmuggeln versucht wird.

Wem diese Besorgnis übertrieben scheint, der lese, wenn er es vermag, die kürzlich erschienene, von Phantasie-Spielereien strotzende Schrift der Herren van 't Hoff und Hermann über „Die Lagerung der Atome im Raume". Ich würde dieselbe wie manche andere ignorieren, wenn nicht ein namhafter Chemiker sie in seine Protektion genommen und als verdienstliche Leistung warm empfohlen hätte.

Ein Dr. J. H. van 't Hoff, an der Thierarzneischule zu Utrecht angestellt, findet, wie es scheint, an exakter chemischer Forschung keinen Geschmack. Er hat es bequemer erachtet, den Pegasus zu besteigen (offenbar der Thierarzneischule entlehnt) und in seiner „La Chimie dans l'espace" zu verkünden, wie ihm auf dem durch kühnen Flug erklommenen chemischen Parnass die Atome im Weltenraume gelagert erschienen sind..... Diese Schrift auch nur halbwegs eingehend zu kritisieren, ist nicht möglich, weil die Phantasie-Spielereien darin ganz und gar des thatsächlichen Bodens entbehren, und dem nüchternen Forscher rein unverständlich sind" enz. enz.

Het is zonder twijfel onder den invloed van deze vernietigende kritiek geweest, dat leerlingen der Veeartsenijschool naar een der stallen snelden om de herinnering aan een aldaar aanwezig ros aan de vergetelheid te ontrukken, welks beeltenis, voorzien van het onderschrift „De Pegasus van van 't Hoff" nog heden die school siert.



„De Pegasus" van van 't Hoff.

Dat „La Chimie dans l'Espace" ook in ons land niet aanstonds de waardeering heeft ondervonden, welke zij in zoo hooge mate verdiende, is U allen bekend. En heden, na meer dan eene halve eeuw, nu het graf zich gesloten heeft over allen, die in haar lot eene aktieve rol hebben vervuld, wil ik U bekend maken met eene passage uit eenen brief, mij in later jaren door van 't Hoff geschreven, welke een droevig licht werpt op de toen hier te lande heerscheende toestanden. Die passage (26 Maart 1903) luidt: „Dibbits en ik waren destijds, zonder dat ik het in de verte vermoedde, min of meer concurrenten; toen hij als opvolger van van Kerckhoff

in Utrecht kwam, moet D o n d e r s gezegd hebben, dat ik het had gehaald als ik mij bij de faculteit aangenaam had weten te maken; hoewel dus een échec, was deze mededeeling voor mij een zoo groote verrassing, dat zij zeker als een werkelijk succes gevierd is geworden".

Ook hier blijkt dus wederom de waarheid der oude spreuk: Audacter calumniare, semper aliquid haeret (Laster maar brutaal weg, er blijft altijd iets van hangen).

Hoe ten slotte de „asymmetrische koolstof" de zege heeft behaald, welke revolutie zij heeft te weeg gebracht in onze inzichten op het onmetelijk en ook voor de industrie zoo belangrijk gebied van de chemie der verbindingen van de koolstof, behoeft hier niet te worden uiteengezet.

Hetzelfde lot was der theorie van den osmotischen druk beschoren: aanvankelijk werd ook zij niet begrepen, getuige zoowel de aankondiging van v a n 't H o f f 's geschrift door zijnen vroegeren leermeester, Prof. O u d e m a n s, te Delft: „Het speciale karakter en de omvang der verhandeling beletten ons er een uittreksel van te geven", alsook de tirade van W i l h e l m O s t w a l d te Leipzig, die in zijn veelgelezen Leerboek der algemeene Chemie (1887) zich aldus uitliet: „In höherem Masse als das genannte Werk wird die Kritik von einer neuen Abhandlung desselben Autors herausgefordert, in welcher derselbe sich bemüht für Lösungen das Statthaben von Gesetzen nachzuweisen, welche den Gesetzen von Boyle und Gay-Lussac analog sind". Zelfs enkele jaren later, toen de hevigste tegenstand reeds scheen gebroken, werd het vuur opnieuw geopend, thans door den hoogleeraar L o t h a r M e y e r te Tübingen, die van meening was, dat het verschijnsel van den osmotischen druk veel ingewikkelder is, dan v a n 't H o f f het voorstelde en dat mitsdien de door hem opgestelde wetten niet juist konden zijn. Wanneer de Duitsche hoogleeraar ten slotte met F r a n c i s B a c o uitroept: „gestit enim mens exsilire ad magis generalia ut acquiescat, et post parvam moram fastidit experientiam", hetgeen in goed Hollandsch wil zeggen: de menschelijke geest immers is begeerig zich tot meer algemeene gezichtspunten te verheffen om (dan) uit te rusten, en na kort vertoef veracht hij zijne (eigen) ervaring", dan antwoordt v a n 't H o f f: „Jetzt würde alles gar grausam für mich aussehen, falls ich nur Latein verstünde, was leider nicht der Fall ist". Onbegrijpelijk voor alle Nederlanders (uit de periode vóór de Wet Limburg), die eene klassieke opleiding als conditio sine qua non voor ieder wetenschappelijk man beschouwden: de grondlegger der theorie van den osmotischen druk was het Latijn niet machtig. Hij had n.l. met zijnen vriend H u b r e c h t (den lateren hoogleeraar in de zoölogie te Utrecht), die evenals hij van de Polytechnische School te Delft naar de Universiteit te Leiden wenschte over te gaan, van den toenmaligen Minister vrijstelling van het admis-sie-examen tot deze laatste gekregen.

F o n t e n e l l e, de even skeptische als ironische salondichter en filosoof, in het jaar 1757 op honderdjarigen leeftijd overleden en dien men dus zeker niet van gebrek aan ervaring kan betichten, heeft eens gezegd: „Quand une theorie paraît probable, soyez sûr qu'elle est fausse". Nu kan eene theorie,

daar zij steeds op feiten steunt, nimmer foutief zijn, wel meer of minder doelmatig. Zoo ontbrak er dan ook in den aanvang iets aan de doelmatigheid der nieuwe theorie, want v a n 't H o f f zelf had er reeds op gewezen, dat in zeer vele gevallen het experiment eene geheel andere uitkomst leverde, dan



Svante Arrhenius (1859–1927).

zijne theorie van den osmotischen druk had voorspeld. De verklaring van die afwijkingen deed zich niet lang wachten: A r r h e n i u s, die spoedig na het verschijnen van v a n 't H o f f 's verhandeling in eene daarop betrekking hebbende bespreking had bewezen, dat hij de portée der nieuwe denkbeelden volkomen begreep, bracht uitkomst. Zijne „Theorie der elektrolytische dissociatie", welke heden tot de wetenschappelijke bagage van iederen abiturient der H.B.S. of van het Gymnasium behoort, verklaarde die afwijkingen niet slechts kwalitatief, maar stelde ons tevens in staat deze, wat hare grootte betrof, in talloze gevallen te berekenen.

Maar ook de revolutionnaire denkbeelden, door A r r h e n i u s in zijne theorie tot uiting gebracht, mochten zich niet aanstonds in de genegenheid der chemici en physici verheugen, in tegendeel: scherpe kritiek was het lot dier theorie, welke zelfs voor A r r h e n i u s persoonlijk verderfelijke ware geworden, indien niet O s t w a l d e.a. den handschoen voor hem hadden opgenomen. Daar A r r h e n i u s ons in het „Herdenkingsnummer" van het Chemisch Weekblad, uitgegeven ter gelegenheid van het tienjarig bestaan (1913) der Nederlandsche Chemische Vereeniging op even drastische als geestige wijze de aanvallen heeft geschetst, aan welke zijne theorie en hijzelf in den aanvang hebben blootgestaan, zal ik daarbij niet langer toeven.

Van zeer bijzondere beteekenis is het jaar 1890 voor de nieuwe denkbeelden geweest. Immers, toen werd onder de auspiciën der „British Association" te Leeds de gedenkwaardige discussie over de theorie der oplossingen gehouden. Nergens sterker dan hier bleek, welke beroering zij in de gemoederen over geheel de wereld had gewekt. Men hoore slechts, wat A r t h u r S m i t h e l l s nog in later jaren nopens die bijeenkomst heeft verhaald:

"The Leeds Meeting of the British Association in 1890 is memorable as marking the first Ionic invasion of England in the persons of van 't Hoff and Ostwald. It was, of course, in the early days of the ionic theory of solution and I remember Ostwald remarking that the united ages of himself, van 't Hoff and Arrhenius were then less than a hundred years. Ramsay and van 't Hoff met for the first time as fellow-guests in my house, which became accordingly a sort of cyclonic centre of the polemical storm that raged during the whole week. No meeting within my experience has more fully illustrated the fact that the most interesting and stimulating proceedings of the British Association are those which occur outside the section rooms. The discussion was, as I have said, incessant. I remember conducting a party to Fountains Abbey on the Saturday and hearing nothing but talk of the ionic theory amid the beauties of Studley Royal. The climax, however, was reached the next day — Sunday. The discussion began at luncheon when Fitzgerald raised the question of the molecular integrity of the salt in the soup and walked round the table with a diagram to confound van 't Hoff and Ostwald. After luncheon the party adjourned to the garden and was gradually increased by the arrival of strolling philosophers until it assumed quite large proportions. I regret that at this distance of time I cannot recall the names, but I believe it included, in addition to Ramsay and those named, Lodge, Armstrong, Pickering, Otto Pettersson, and there were others.

The discussion continued throughout the afternoon with alternating vehemence and hilarity. I have a particular recollection of Fitzgerald walking restlessly about with his hand clasped on his brow and declaring in his Irish brogue, "I can't see where the energy comes from". Ramsay, as you can imagine, was no silent spectator. Being a convinced ionist, he was eager in helping out the expositions of Ostwald, whose English at that time was imperfect and explosive, and his wit and humour played over the whole proceedings. I wish I could do more justice to him and to the occasion. I believe it effected a good deal towards forming friendships, promoting good will and removing misunderstandings....."

En Ostwald resumeert in zijne „Lebenslinien" zijne indrukken te Leeds aldus: „Als wir endlich ermüdet aber befriedigt abreisten, konnten wir sagen, dass das Eis der Vorurteile gebrochen war und die Sache sich nun durch ihren eignen Wert weiter entwickeln konnte".

De „Sturm und Drangperiode" eener geheel nieuwe wetenschap, der physische chemie, behoorde tot de geschiedenis!

Met ongekende snelheid verbreidden zich de nieuwe denkbeelden na 1890 over geheel de wereld, waarbij vooral Wilhelm Ostwald als „gangmaker" op den voorgrond is getreden, terwijl van 't Hoff zelf in geheel dit gebeuren eene meer passieve rol heeft vervuld. Dit wordt begrijpelijk, wanneer men kennis neemt van de volgende passage uit eenen brief, dien hij mij in later jaren schreef: „.....ik voor mij hecht niet veel aan discussies. Eenerzijds voel ik er geen behoefte aan, dat anderen

het met mij eens zijn, aan den anderen kant heb ik den indruk, dat men met discussies niet veel verder komt. Het rustige doorwerken en op tijd meedeelen der resultaten, daarom gaat het. Men kan niet plotseling de meeningen dwingen en doet zelfs vaak kwaad aan de zaak, indien men het probeert. Dan ontwikkelt zich persoonlijke geprikkeldheid en die bederft veel. Alleen wanneer een zaak wordt doodgezwegen, kan men door discussie wat winnen. In het geval van de stereochemie heb ik in den beginne met Kolbe en met Berthelot gediskuteerd en toen haalde het niets uit. Toen ben ik andere dingen gaan doen en heb over den tetraëder mijn mond gehouden, en nu gaan de meesten verder dan ik zelf".

En „l'histoire se répète" in het geval van „de theorie der verdunde oplossingen": velen gingen verder dan haar grondlegger en dreigden daardoor het geheel in diskrediet te brengen.

Zooals reeds boven gezegd, had van 't Hoff er telkens met nadruk op gewezen, dat de door hem langs thermodynamischen weg afgeleide wetten, evenals die voor de verdunde gassen, slechts dan gelden, indien men met uiterst verdunde oplossingen te maken had. Zoo zegt hij nog in een der laatste samenvattingen, welke hij van zijne theorie heeft gegeven:..... „sei im allgemeinen vorausgeschickt, dass die einfachen Gesetze, welche den Inhalt der Theorie der Lösungen bilden, nur streng ableitbar sind für den idealen Fall von unendlich grosser Verdünnung. Es handelt sich also um sogenannte Grenzesetze, die bei strenger Prüfung der Tatsachen sich nur dann bewähren, falls hinreichendes Beobachtungsmaterial vorliegt, um durch eine geeignete und erlaubte Extrapolation auf die Verhältnisse bei unendlich grosser Verdünnung zu schliessen". Maar reeds spoedig bleek, hoe ontstellend slecht zoo velen kunnen lezen, eene fout, welke ook heden op elk gebied dagelijks aan den dag treedt en welke eerst dan zal verdwijnen, indien op de scholen, lagere, middelbare en gymnasiale, meer aandacht zal worden besteed aan de groote beteekenis, welke „nauwkeurig kunnen lezen" voor een iegelijk heeft, onafhankelijk van den werkkring, dien hij later zal kiezen.

Zoo ziet men dan, dat van 't Hoff's epigonen ook door hun enthousiasme voor de nieuwe vondst, veel verder gingen dan hijzelf en die wetten toepasten op meer gekoncentreerde oplossingen, hetgeen natuurlijk tot geheel foutieve uitkomsten leidde. Het is de groote verdienste geweest van Jahn en vooral van van Laar tegen deze „Ausschweifungen der verdünnten Schule" met kracht te zijn opgetreden en er telkens weder aan te hebben herinnerd, dat de wetten van den osmotischen druk (evenals die der verdunde gassen) grenswetten zijn. Als zodanig treden zij ook voor den dag bij van der Waals in zijne beroemde moleculaire theorie van een lichaam, dat uit twee verschillende stoffen bestaat.

Aler wij de ontwikkeling der theorie van de verdunde oplossingen in den ruimsten zin des woords nader volgen, moet ik Uwe aandacht vragen voor eenige uitingen van van 't Hoff op dit gebied, welke wel nimmer eene verklaring zullen vinden, en welke niet kunnen nalaten ook bij den lezer van

heden eene zekere verbazing te wekken. Nadat hij (in 1894), door het Bestuur der Deutsche Chemische Gesellschaft te Berlijn daartoe genoodigd, aldaar in eene voordracht „Wie die Theorie der Lösungen entstand“, Arrhenius' theorie had besproken, uitte hij zich als volgt: „Ob nun diese Annahme von elektrolytischer Dissociation der Wirklichkeit entspricht? Ich bin eben daran, mir darüber eine Meinung zu verschaffen, und ich bitte Sie noch eine kurze Weile um Gehör für dasjenige, was auf dem beschränkten, aber wichtigen Gebiet der Verseifung sich bis dahin herausgestellt hat“. Daarop volgt eene bespreking der onderzoekingen van W i j s, uit welke de waarde van den dissociatiegraad van het water werd afgeleid. De overeenstemming van het aldus gevonden cijfer met dat, langs andere wegen bepaald, blijkt bevredigend te zijn. Daarop doet van 't Hoff de woorden volgen: „Ist damit nun die Theorie der elektrolytischen Dissociation erwiesen? Wohl keineswegs. Sie hat jedoch auf dem Gebiet der Verseifung ganz unerwartet viel geleistet“.

Wij staan hier voor een raadsel! De oplossing daarvan hoopte ik te vinden in de uiteenzetting, welke van 't Hoff zes jaren na zijne voordracht te Berlijn over zijne theorie heeft gegeven in „A h r e n s' Sammlung chemischer und chemisch-technischer Vorträge“. Men vindt daar de oplossing van het raadsel niet! De naam Arrhenius komt in die verhandeling slechts eenmaal voor en wel in dit verband: „Bekanntlich hat Arrhenius die betreffenden Abweichungen dem Zerfall in Ionen, der sogenannten elektrolytischen Dissociation, zugeschrieben, deren auch nur einigermassen ausführliche Behandlung ein gesondertes Heft in dieser Sammlung erheischt“.

Het is ten eerste te betreuren, dat dit standpunt van van 't Hoff tijdens zijn leven wel nooit de aandacht heeft getrokken. Ware zulks wel het geval geweest, de oplossing van het raadsel zoude bekend zijn geworden.

Gelijk reeds zooeven gezegd, ongekend was de snelheid, waarmede zich na 1890 de door van 't Hoff verwekte revolutie verbreidde. Allerwege verrezen laboratoria, waar de physische chemie werd beoefend, in tal van landen ontstonden tijdschriften, welke de nieuwe vondsten op dit gebied wereldkundig maakten. De geheele chemie werd als het ware herzien in het licht der nieuwe opvattingen: de analytische chemie, de elektrochemie en thermochemie en zoovele andere takken dezer wetenschap, nu van 't Hoff en Arrhenius en met hen later Ostwald en Nernst den sleutel hadden gevonden ter oplossing van tal van problemen, welke tot dusverre niet voor oplossing vatbaar waren beschouwd. En wanneer men overweegt, dat in het plantaardig en dierlijk organisme verdunde oplossingen van velerlei stoffen eene allerbelangrijkste rol spelen, ligt het voor de hand, dat, toen die sleutei gevonden was, ook de biologie en de geneeskunde, aangevoerd door Hugo de Vries, door Hamburger, Jacques Loeb, en zoovele anderen, zich aangordden om de vruchten te gaan plukken van de zoo verstrekkende ontdekkingen op physico-chemisch gebied.

Dat ook de toegepaste chemie en de met deze zoo nauw samenhangende industrie werden meegesleept

in deze beroering, behoeft niet nader te worden betoogd.

Zoo ligt dan thans eene halve eeuw van ongeken-den noesten arbeid op de genoemde gebieden achter ons en als van zelf rijst de vraag: hoe is het heden gesteld met die theorieën van den osmotischen druk en van de verdunde oplossingen en hare toepassingen? Die vraag is te meer gerechtvaardigd, omdat de historie der wetenschap leert, dat slechts zelden eene theorie haren vijftigsten verjaardag in goede gezondheid heeft mogen vieren.

Allereerst dan die van den osmotischen druk: Nopens haar mogen wij onomwonden verklaren, dat zij in den vorm, haar door van 't Hoff gegeven, nog heden voor ons verrijst als eene jeugdige schoone in volle kracht. Dat zulks het geval is, moet daaraan worden toegeschreven, dat haar auctor zich bij het afleiden der wetten van den osmotischen druk uitsluitend geplaatst heeft op den veiligen grondslag der thermodynamica, d.w.z., dat hij bij die afleiding buiten beschouwing heeft gelaten de wijze, waarop de osmotische druk tot stand komt, diens mechanisme dus, al heeft hij wel eens met een enkel woord dit zoo moeilijk vraagstuk ter loops aangeroerd. Heeft hij zelf gevoeld, dat hij zich, uitgaande van kinetische beschouwingen, op glad ijs zou wagen? Het heeft er allen schijn van, wanneer men in zijne eerste uiteenzettingen op dit gebied leest: „En abordant le problème de l'équilibre dans les solutions, deux points de départ se présentaient, la thermodynamique et la théorie cinétique. Or, comme c'est la thermodynamique qui a mené au but, je commence par en exposer en peu de mots le contenu, sous la forme, dont on s'en est servi dans la suite" (1885). En vijftien jaren later betreedt hij slechts schoorvoetend het terrein der kinetiek en vermijdt klaarblijkelijk te trachten langs dezen weg eene scherpe afleiding te geven. Slechts in zeer algemeene termen richt hij zich tot hen, die hem zoo gaarne in dezen uit zijne tent hadden gelokt: „In Bezug auf die vielumstrittene Frage, ob der osmotische Druck von Anziehung der gelösten Substanz auf das ausserhalb der semipermeablen Wand befindliche Lösungsmittel oder aber von Anstossen und Zurückprallen der gelösten Teilchen herrührt, lässt sich aussagen, dass der betreffende Beweis keine diesbezüglichen Voraussetzungen macht. Bei gewöhnlichen Konzentrationen spielen offenbar die Anziehungen eine notwendige Rolle. Da dieselben aber bei Verdünnung mit dem Quadrat der Konzentration abnehmen, die Stosszahl damit direkt in einfacher Potenz, wird bei unendlicher Verdünnung letztere das wesentliche Moment. Dazu führt auch die Ueberlegung, dass dem Gay-Lussac'schen Satz für Lösungen entsprechend, wonach der osmotische Druck der absoluten Temperatur proportional ist, derselbe beim absoluten Nullpunkt, wo eben Molekularbewegung und dementsprechend Stoss aufhört, gleich Null wird. Vorderhand ist man nicht unberechtigt, den osmotischen Druck für ideale Verdünnung als kinetischer Natur anzusprechen und gewinnt dabei ein einfaches Bild, das denselben dem Gasdruck zur Seite stellt. Wie der Gasdruck bei genügender Verdünnung dem Anprallen an die feste das Gas nicht durchlassende Wand zugeschrieben werden kann, lässt sich unter ähnlichen Bedingungen der osmotische Druck dem

Anprallen der gelösten Substanz an die ihn nicht durchlassende semipermeable Membran zuschreiben; die gelöste Substanz würde ja, bei Abwesenheit der Wand, in das Lösungsmittel hinein diffundieren, wie es das Gas im leeren Raum tut. Die Vergleichung lässt sich noch dahin weiter durchführen, dass bei gewöhnlichen Konzentrationen die Rolle der gegenseitigen Anziehungen der gelösten Moleküle, sowie der von denselben ingenommene Raum, mit zu berücksichtigen ist, ja, in den Vordergrund treten kann, bei unendlicher Verdünnung jedoch ausser Betracht fällt".

Terecht heeft de geestige Lichtenberg den mensch met het epitheton „rastloses Ursachentier" bestempeld. De vraag: hoe komt de osmotische druk tot stand? heeft de natuuronderzoekers ook thans, na eene halve eeuw, niet losgelaten, getuige o.a. de discussies over dit probleem, welke men sinds een jaar opnieuw in de kolommen onzer tijdschriften vindt, en al mist de vorm, waarin de besprekingen worden gevoerd, de heftigheid, welke die uit den tijd van L o t h a r M e y e r kenmerkte, het ziet er niet naar uit, dat men spoedig tot overeenstemming zal geraken.

En thans de theorie van Arrhenius, welke in onze opvattingen nopens de verdunde oplossingen eene zoo groote rol heeft gespeeld. Vooral in handen van D e b y e en H ü c k e l heeft zij eene verjongingskuur ondergaan, ten einde haar over een grooter gebied, dan tot dusverre het geval is geweest, met het experiment in overeenstemming te brengen.

Al is hiermede het laatste woord niet gesproken, toch mogen wij ervan overtuigd zijn, dat die kuur haar voor geruimen tijd tegen verval van krachten zal behoeden.

Ook wat de toepassing der theorieën van v a n ' t H o f f en van Arrhenius op de biologie en de geneeskundige wetenschappen betreft, kunnen wij uitroepen: „Lieb' Vaterland, magst ruhig sein!"

Toen wij het zilveren feest van v a n ' t H o f f's osmotische theorie te Utrecht mochten herdenken, heeft Hugo de Vries, wiens onderzoekingen eenen zoo bevruchtenden invloed op die van v a n ' t H o f f hebben geoefend, er'op gewezen, dat de toen afgesloten periode gekenmerkt was geweest door eene steeds toenemende samenwerking tusschen physische chemie en physiologie. Dezelfde wetten

tomie en de physiologie waren voor ons inzicht ontoegankelijk geweest. Zij waren opgehelderd door de toepassing van v a n ' t H o f f's wetten. Al zijn nu heden, wederom vijftientwintig jaren na dien, de hooggespannen verwachtingen op dit gebied niet alle in vervulling gegaan, toch kunnen wij vaststellen, dat die wetten in talloze gevallen den weg hebben gewezen in het labyrint der verschijnsels, welke zich in het levend organisme afspelen. Zoo begint dan ook R u d o l f H ö b e r de laatste uitgave zijner „Physikalische Chemie der Zelle und Gewebe" met de getuigenis, dat v a n ' t H o f f's theorie der oplossingen „heute zu den unentbehrlichen Grundlagen der Physiologie" behoort. Daarbij worde echter niet uit het oog verloren, dat ook thans nog de woorden van kracht zijn, welke P e k e l h a r i n g tot v a n ' t H o f f richtte, toen hij dezen namens den Akademischen Senaat der Rijks-Universiteit te Utrecht op den 24sten Mei 1904, den dag der inwijding van het v a n ' t H o f f-Laboratorium aldaar, tot doctor honoris causa in de geneeskunde promoveerde: „Niemand zal beter weten dan gij, hoe voorzichtig men moet zijn met het toepassen van hetgeen de theorie der oplossingen leert, op die samengestelde en nog zoo onvolledig bekende mengsels, waaruit de vloeistoffen van het dierlijk lichaam bestaan".

Zoo mogen wij dan thans, na eene halve eeuw, getuigen, dat de divinatorische regels, door mijnen leermeester en vriend op den 22sten December 1874 neergeschreven op de plaat, hem door zijn studiegenooten ter gelegenheid zijner promotie te Utrecht aangeboden:

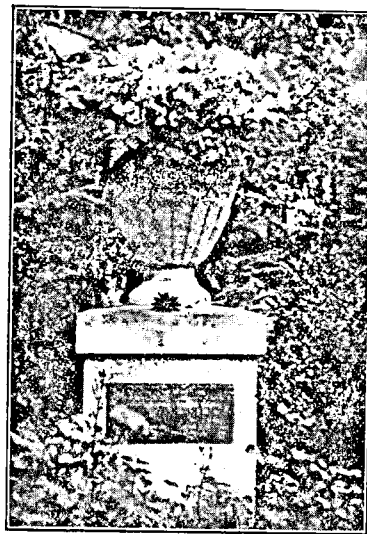
„Ga, waar de roem ligt te rusten
En in zijn slaap u verwacht,
Ga, waar de glorie u koestert,
Daar, waar de Lauwerkrans lacht!"

in later jaren door toekenning van den N o b e l-prijs, eere-doctoraten en andere hooge onderscheidingen in vervulling gegaan, ook door het thans levend geslacht nog ten volle worden beaamd.



Gedenksteen te Berlijn.

bleken in de levenlooze en in de levende natuur te gelden. De vroeger zoozeer miskende rol der osmotische verschijnselen bleek van de allerhoogste betekenis. De nieuw ontdekte wetten gaven een inzicht eensdeels in den bouw der materie in het algemeen, anderdeels in tal van verrichtingen van het levend organisme. Groote onderdeelen van de ana-



Urn in het crematorium te Ohlsdorf (Hamburg).

Utrecht, v a n ' t H o f f-Laboratorium.
December 1934.

UITWISSELING VAN „TEGEN-IONEN”

door

E. J. W. VERWEY *).

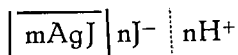
Inhoud:

1. Uitwisseling van „tegen-ionen” als algemeen verschijnsel. 2. Verschil tusschen adsorptie en uitwisseling. 3. Metingen aan klei enz. 4. De vergelijking van Vageler.

1. *Uitwisseling van „tegen-ionen” als algemeen verschijnsel.*

Het verschijnsel, dat wij uitwisseling van „tegen-ionen” noemen, komt algemeen voor, waar een „dubbel-laag” met andere elektrolyten in wisselwerking kan treden. Het is daardoor een zeer algemeen verschijnsel, algemener dan veelal in de literatuur wordt erkend. Een bijzonder geval is de vooral aan den bodemkundige welbekende „Basenaustausch” van zeolieten, permutieten, klei, enz.

Nemen wij als voorbeeld zilverjodid, dat wij in kontakt gebracht denken met water (of juist een verzadigde waterige oplossing van AgJ; de oplosbaarheid van AgJ is echter slechts 10^{-8} aeq. p. l.); dit systeem is echter niet in evenwicht, want AgJ is in zuiver water negatief geladen¹⁾. Het AgJ zal dus Ag^+ -ionen in oplossing sturen, en J^- -ionen opnemen; we denken ons nu, dat we $c_{\text{Ag}^+} = c_{\text{J}^-}$ in de oplossing konstant houden, doordat we een kleine hoeveelheid HJ toevoegen. In de eindtoestand krijgen we dus op het zilverjodide een dubbel-laag, waarvan de binnenlaag door in overmaat op het kristalrooster-oppervlak aanwezige J^- -ionen wordt gevormd, de buitenlaag door een aequivalente hoeveelheid H^+ -ionen, die zich in de oplossing in de onmiddellijke omgeving van het kristaloppervlak ophopen:



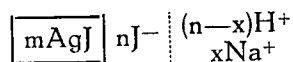
We voegen nu aan dit systeem b.v. NaNO_3 toe. Anders dan AgNO_3 , KJ, KBr, KCl of andere „potentiaalbepalende” elektrolyten heeft dit NaNO_3 geen direkte invloed op het verdelingsgewicht, dat op de zojuist beschreven manier de dubbel-laag vormde. Ook heeft AgJ maar zeer zwak adsorberende eigenschappen voor dergelijke indifferent elektrolyten, zoals b.v. door Beekley en Taylor²⁾ met behulp van zeer nauwkeurige metingen van het geleidingsvermogen is vastgesteld. Het NaNO_3 hoopt zich dus niet als geheel op in de grenslaag. Daardoor wordt het uit fysisch oogpunt betrekkelijk ingewikkelde verschijnsel der elektrolyt-adsorptie uitgesloten, waarvan nog maar voor enkele gevallen (aan glas door Janssen, vooral echter aan kwikoppervlakken (elektrokapillair-kurve) door het werk van Gouy en van Frumkin) is bestudeerd, welke veranderingen en verschuivingen het in de dubbel-laag teweegbrengt.

*) Uitgewerkte voordracht, op 10 April 1934 voor het wetenschappelijk personeel van het Rijkslandbouwproefstation en het Bodemkundig Instituut te Groningen gehouden.

¹⁾ H. R. Kruyt en P. C. van der Willigen, Z. physik. Chem. (A) 139, 53 (1928); E. J. W. Verwey en H. R. Kruyt, ibid. 167, 149 (1933).

²⁾ J. S. Beekley en H. S. Taylor, J. Phys. Chem. 29, 942 (1925).

De verandering, die in het door ons beschouwde geval het NaNO_3 in de dubbel-laag veroorzaakt, is daardoor slechts van eenvoudige aard. De Na^+ -ionen verdelen zich over de hele vloeistof, en dringen dus ook door in de buitenlaag van de dubbel-laag, waar de positieve lading heerst tengevolge van de daar opgehoopte H^+ -ionen. Deze Na^+ -ionen zullen daar dus deze funktie van de H^+ -ionen kunnen overnemen, en aan een aequivalente hoeveelheid daarvan de gelegenheid geven in de oplossing terug te gaan. Deze uitwisseling gaat door, totdat per tijdseenheid evenveel H^+ -ionen uit de dubbel-laag treden als daarin uit de oplossing terugkeren. Als de eindtoestand:



is bereikt zijn er wel x gramionen Na^+ „geadsorbeerd”, maar er is een aequivalente hoeveelheid H^+ voor in de plaats gekomen. De totale elektrolyt-koncentratie in dubbel-laag en oplossing beide zijn onveranderd gebleven; er heeft slechts een verandering van bouwstenen van de dubbel-laag plaats gehad. Pauli³⁾ noemt de ionen uit de buitenlaag: „tegen-ionen”. We kunnen daarom spreken van *uitwisseling van „tegenionen”*.

Dit voorbeeld demonstreert tevens, dat uitwisseling van „tegenionen” een zeer algemeen verschijnsel zal zijn. Immers overal waar een dubbel-laag aanwezig is, zijn uitwisselbare buitenionen. Dit geldt in de eerste plaats voor alle mogelijke kolloïdale oplossingen, immers het feit van de peptisatie bewijst, dat de deeltjes hier een dubbel-laag bevatten. Maar ook grondig uitgewassen neerslagen, door Fajans „Aequivalentkörper” genoemd, bevatten in het algemeen geen aequivalente hoeveelheden van de roosterionen, en steeds een kleine hoeveelheid de dubbel-laag opbouwende elektrolyt. Men kan deze verhoudingen het best karakteriseren door middel van het „ladingsnulpunt”, b.v. de concentratie van de Ag^+ -ionen (of van de J^- -ionen) waarbij AgJ juist ongeladen is (dus een werkelijke aequivalent-verbinding vormt). Voor AgJ is in gedialyseerde AgJ-solen in het ladingsnulpunt de evenwichtskoncentratie van de Ag^+ -ionen ongeveer 10^{-6} aeq./liter⁴⁾, dus ongeveer 10^{-2} maal zo groot als in met AgJ verzadigd water

$$c_{\text{Ag}^+} = c_{\text{J}^-} = 10^{-8}.$$

Uit de onderzoeken van Julien⁵⁾ blijkt, dat het elektrokinetische nulpunt, en dus waarschijnlijk ook wel het ladingsnulpunt, van AgJ en andere precipitaten bij de „veroudering” steeds asymmetrischer wordt; sterk verouderd AgJ bezit dus nog een relatief veel grotere voorkeur voor de opneming van J^- -ionen, en men moet naar steeds hogere Ag^+ -ionenkonzentratie gaan om het AgJ een positieve lading te doen aannemen. Het ladingsnulpunt van AgJ wisselt dus met de ouderdom, maar ligt steeds zo, dat AgJ in evenwicht met zuiver water een weinig jodide (meestal HJ) als „verontreiniging” bevat. Niet alleen scherp gedialyseerde AgJ-neerslag (uit proeven van Lange en Crane⁶⁾ blijkt, dat na ongeveer 80 maal

³⁾ W. Pauli en E. Valkó, Elektrochemie der Kolloide, 1929.

⁴⁾ E. J. W. Verwey en H. R. Kruyt, l.c. blz. 161—162.

⁵⁾ P. F. J. A. Julien, Diss. Utrecht 1933.

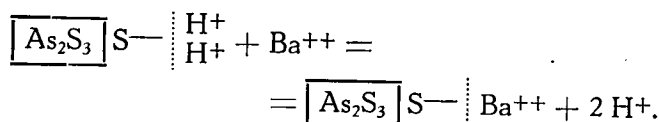
⁶⁾ E. Lange en P. W. Crane, Z. physik. Chem. (A) 141, 225 (1929).

uitwassen evenwicht met zuiver water is bereikt), bevatten dus altijd nog een kleine hoeveelheid uitwisselbaar kation (b.v. H^+).

Van andere kristallijne neerslagen is het ladingsnulpunt nog niet gemeten, maar men mag aannemen, dat dit in het algemeen slechts toevallig zal samen vallen met het aequivalentiepunt in de oplossing, en dus uitwisseling van „tegenionen” algemeen te verwachten valt.

Met deze algemene opmerkingen kunnen wij hier volstaan. Door Prof. Kolthoff zijn onlangs ⁷⁾ verschillende gevallen aangegeven, waar kennelijk een uitwisseling van „tegenionen” optreedt en is gemeten. In vele andere gevallen zal het verschijnsel nog overdekt worden door andere grensvlak-reacties, b.v. een gewone adsorptie van elektrolyt of een „uitwisseling van roosterionen” volgens Kolthoff en Rosenblum.

De meeste in de literatuur als „adsorptie” van elektrolyten of ionen beschreven gevallen behoren dus ongetwijfeld geheel of gedeeltelijk tot het terrein van de uitwisseling van „tegenionen”. Ook bij kool, het meest gebruikte adsorbens, is reeds een dubbel-laag aanwezig, zelfs wanneer zij as-vrij is. Volgens de interessante onderzoeken van Frumkin ⁸⁾ zijn hier H^+ resp. OH^- de ionen, die de dubbel-laag opbouwen; de aan kool dikwijls gevonden „hydrolytische adsorptie” (Kolthoff ⁹⁾) wordt daarbij eenvoudig als uitwisseling van „tegenionen” verklaard. Door sommige onderzoekers is zelve reeds opgemerkt, dat bij een elektrolyt-„adsorptie” een ander ion voor het weggenomen in de plaats komt; Michaëlis ¹⁰⁾ spreekt dan van „polaire adsorptie”. Historisch merkwaardig is het onderzoek van Whitney en Ober ¹¹⁾, dat vooral in de kolloïdchemie bekendheid heeft verworven, maar daarin lang onjuist is geïnterpreteerd. Deze onderzoekers waren zich blijkbaar reeds zeer wel bewust, dat ze niet met een gewoon adsorptie-verschijnsel te doen hadden, toen zij de „samenstelling van het neerslag” onderzochten, dat ze kregen bij vlokking van een arseensulfide-sol met Ba-, Ca-, Sr- en K-zouten; zij vonden, dat onafhankelijk van de concentratie van het toegevoegde elektrolyt (deze was bij hun proeven natuurlijk alleen steeds hoger dan de vlokkingsgrens) dit neerslag een konstante samenstelling bezit, en meenden, dat aequivalente hoeveelheden $Ba(OH)_2$, $Ca(OH)_2$, enz. werden opgenomen. Zij konden niet verklaren, hoe deze „precipitatie” van hydroxyden, tegelijk met het vrijmaken van zuur, tot stand kwam; maar het is in verband met het boven gegeven voorbeeld duidelijk, dat zij een vrij zuivere uitwisseling van „tegenionen” hebben gemeten. Het sol was bereid uit As_2O_3 met overmaat H_2S , en bevatte dus H_2S in de dubbel-laag; blijkens de onafhankelijkheid van de hoeveelheid toegevoegd elektrolyt en de onderlinge aequivalentie hebben ze een praktisch totale verdringing van H^+ door $\frac{1}{2} Ba^{++}$ enz. gemeten:



Zoals bekend, is dit onderzoek door Freundlich ¹²⁾ gebruikt als steun voor zijn theorie voor de vlokking, waarbij hij zich voorstelde, dat de „geadsorbeerde” ionen de deeltjes ontladen. Met behulp van een aantal hypothesen kon hij zo de regel van Schulze-Hardy en nog enige andere wetmatigheden verklaren. Ook deze theorie is een typisch gevolg van een niet-herkennen van deze „adsorptie” als een uitwisseling van tegenionen, waarbij in- en uitwisselend ion een gelijkwaardige rol vervullen. De onjuistheid van de theorie van Freundlich, door Freundlich ¹³⁾ zelve reeds vermoed, bleek afdoende bij onderzoeken met het zilverjodide-sol, die bewezen, dat de uitwisseling van tegenionen geen enkel verband met het vlokking-verschijnsel houdt ¹⁴⁾.

Op deze laatste onderzoeken, waarover Prof. Kolthoff in dit weekblad reeds in het verband van zijn „Coprecipitatie”-artikelen schreef, willen wij niet nader ingaan, en evenmin op de betekenis, die de uitwisseling van tegenionen wel heeft voor de kolloïdchemie ¹⁵⁾. Onze bedoeling is vooral, hier de wetmatigheden na te gaan, die dit verschijnsel beheersen. Het bovenstaande volsta om te demonstren, dat het de moeite loont, vast te stellen welke bijzondere wetten en regelmatigheden hiervoor zullen gelden. Daarbij komen wij tevens in aanraking met de uitwisseling aan klei enz., waarvoor reeds van verschillende kanten geprobeerd is het verband tusschen toegevoegde en uitgewisselde hoeveelheid elektrolyt aan te geven.

2. Verschil tussen adsorptie en uitwisseling.

Uit een nadere beschouwing van de uitwisseling van tegenionen blijkt onmiddellijk, dat hiervoor principieel andere wetten zullen gelden dan voor een gewone adsorptie.

Beschouwen we bijvoorbeeld, om ons tot een zeer eenvoudig geval te beperken, de adsorptie van een gas aan een vaste wand. Nemen wij aan, dat de ophoping van de gasmolekulen aan zo'n wand tot stand komt, doordat deze molekulen in de restvelden van de roosterionen worden gepolariseerd en eventueel georiënteerd, en daardoor aangetrokken op bepaalde punten van het rooster, dan gebruiken wij een beeld, dat volgens Hückel ¹⁶⁾ en de onderzoeken van de Boer ¹⁷⁾ in vele gevallen verwerkelijk is. Zijn er per cm^2 n_0 van zulke adsorptieplekken, en is het aantal botsingen per seconde per plek B, terwijl de gemiddelde plaktijd van een geadsorbeerd molekuut t sek. bedraagt, dan kunnen we het aantal geadsorbeerde molekulen n berekenen als volgt:

Van het oppervlak is de fraktie $\frac{n_0 - n}{n_0}$ onbezet,

⁷⁾ I. M. Kolthoff, Chem. Weekblad 31, 244 (1934).

⁸⁾ A. Frumkin en A. Donde, Ber. 60, 1816 (1927) en vele verhandelingen met B. Bruns en R. Burstein in Z. physik. Chem. (A).

⁹⁾ I. M. Kolthoff, Rec. trav. chim. 46, 549 (1927).

¹⁰⁾ L. Michaëlis en P. Rona, Biochem. Z. 102, 268 (1920).

¹¹⁾ W. R. Whitney en J. E. Ober, J. Am. Chem. Soc. 23, 842 (1901).

¹²⁾ H. Freundlich, Kolloid-Z. 1, 321 (1907); Z. physik. Chem. 73, 385 (1910).

¹³⁾ H. Freundlich, K. Joachimson en G. Ettisch, Z. physik. Chem. (A) 141, 249 (1929).

¹⁴⁾ E. J. W. Verwey en H. R. Kruyt, Z. physik. Chem. (A), 167, 312 (1934).

¹⁵⁾ Verwezen zij hiervoor nog naar: E. J. W. Verwey, Dubbel-laag en stabiliteit van lyofobe kolloïden, Diss. Utrecht 1934.

¹⁶⁾ E. Hückel, Adsorption und Kapillarkondensation.

¹⁷⁾ J. H. de Boer, Z. physik. Chem. (B) 15, 300; 17, 161; 20 11 (1932).

dus het aantal botsingen dat tot verkleaving kan leiden bedraagt per sek. $B \frac{n_0 - n}{n_0}$; in de evenwichtstoestand, waarin per sek. evenveel molekulen blijven kleven als verdampen, moet de tijd die een plek per sek. bezet is natuurlijk gelijk zijn aan het gedeelte van de plaatsen dat door een molekuul bezet is, dus:

$$\frac{n_0 - n}{n_0} B \cdot t = \frac{n}{n_0}$$

$$n = \frac{n_0}{1 + \frac{1}{B \cdot t}}$$

Het botsingsgetal B is volgens de kinetische gas-theorie evenredig met de gasdruk; voor zeer verdunde oplossingen blijft dezelfde afleiding geldig, waarbij het botsingsgetal evenredig wordt met c ; de adsorptie x (b.v. in aeq. per gram adsorbens) wordt dus, wanneer wij voor de maximale adsorptie y schrijven:

$$x = \frac{y}{1 + \frac{c}{K}} \quad \text{of} \quad \frac{cy}{c + K} \quad \dots (1)$$

Wij krijgen aldus de bekende adsorptieisotherm van Langmuir-Pauli-Valko¹⁸⁾, waarin K een soort van dissociatiekonstante is; K is omgekeerd evenredig met de gemiddelde plaktijd, en dus b.v. groot voor weinig adsorbeerbare molekulen. Voor $c = K$ is $x = \frac{1}{2} y$, dus het oppervlak half bezet. Voor zeer veel kleinere concentraties is x ongeveer evenredig met c , voor veel grotere c nadert x tot y (verzadiging).

Een dergelijke vergelijking kan echter alleen gelden voor de adsorptie van neutrale molekulen; bij adsorptie van elektrolyten komt er nog een elektrische faktor bij, die sterk afhankelijk is van de elektrolytkoncentratie. Daardoor wordt zelfs voor verdunde oplossingen x niet meer evenredig met c . Janssen¹⁹⁾ heeft een interessante poging gedaan om deze elektrische faktor in rekening te brengen, en komt zo tot een vergelijking, die overeenkomt met de bekende empirische adsorptieisotherm van Freundlich:

$$x = kc^{\frac{1}{n}} \quad \dots (2)$$

Hij berekent uit zijn proeven aan glaskapillairen adsorptieisothermen, die daarmee ongeveer overeenkomen, en waarvoor dus $\log x$ evenredig is met $\log c$; ook Mej. De Brouckère²⁰⁾ vindt bij haar uitvoerige onderzoeken over de adsorptie van elektrolyten aan bariumsulfaat, dat voor sterk gedissocieerde elektrolyten in verdunde oplossing steeds $\frac{d \log x}{d \log c}$ een konstante is, de faktor n is daar echter belangrijk kleiner dan Janssen berekent. Gelijk reeds opgemerkt, is het geval in werkelijkheid zeer ingewikkeld; het is b.v. ook nodig om rekening te houden met de verschuivingen, die in het verdelings-evenwicht der potentiaalbepalende ionen en in het potentiaalverval in de dubbel-laag door elektrolyt-adsorptie optreden (immers het maximum in de elek-

trokapillairkurve wordt ook verschoven). Ook biedt het werk van Mej. De Brouckère nog enige onzekere punten; wij verwijzen ten opzichte van dit laatste naar de artikelen van Prof. Kolthoff.

We willen nu dezelfde vraagstukken voor de uitwisseling van tegenionen onderzoeken. Hiervoor is het niet nodig, eerst het probleem voor ongeladen deeltjes (molekulen) te behandelen, immers wij hebben gezien, dat deze uitwisseling voor de dubbel-laag van betrekkelijk weinig ingrijpende aard is. Wel kan de verandering van bouwstenen sekundair enige invloed hebben op de totale lading van de dubbel-laag en het verdelingsevenwicht van de potentiaalbepalende ionen, voorzover vervanging van het eene tegenion door het andere de capaciteit van de dubbel-laag iets kan veranderen; dergelijke sekundaire veranderingen willen we evenwel buiten beschouwing laten. Deze invloed is van ondergeschikt belang vergeleken met de veranderingen, die bij gewone elektrolytadsorptie optreden; nieuwe ordeningen en scheidingen van ladingen hebben bij de uitwisseling niet plaats.

Ten einde duidelijk het verschil met een gewone adsorptie in het oog te doen springen, zullen we nu met een aan de zojuist gegeven afleiding van de Langmuir-isotherm zoveel mogelijk analoge voorstelling de uitwisseling van tegenionen behandelen. We denken ons weer een vaste wand, b.v. het zo juist beschouwde AgJ-kristal, waarvan nu de dubbel-laag in evenwicht is met 2 kationen 1 en 2 in oplossing. We denken ons verder alle tegenionen die de buiten-laag vormen aan de wand verkleefd, dus we gebruiken voorlopig het oude beeld van de dubbel-laag van Perrin en Freundlich en verwaarlozen het diffuse gedeelte volgens Gouy en Stern. Het verschil met het vorige geval is nu, dat het totaal aantal tegenionen per cm^2 $n_1 + n_2 = n$ konstant is, en onafhankelijk van de concentratie; het wordt bepaald door het aantal J⁻-ionen, dat op het AgJ-rooster in overmaat aanwezig is. Het aantal uit ruimtelijke overwegingen beschikbare plaatsen (n_0) is in 't algemeen groter dan het aantal vervulbare plaatsen (n); doorgaans is slechts een gedeelte van de roosterpunten met een dubbel-laag bezet. Deze bezette punten wisselen natuurlijk ook voortdurend; we denken ons deze statistisch gelijkmatig over het grensvlak verdeeld. (Ook dit is een benadering, want waarschijnlijk is de dubbel-laag bij voorkeur op bepaalde „aktieve punten” aanwezig, o.a. stellig bij het AgJ²¹⁾ en bij metalen²²⁾).

In de evenwichtstoestand worden nu van beide ionen per tijdseenheid evenveel „ingevangen” als losgelaten; op analoge wijze als in het voorgaande geval vinden we:

$$\frac{n_0 - n}{n_0} B_1 \cdot t_1 = \frac{n_1}{n_0}$$

$$\frac{n_0 - n}{n_0} B_2 \cdot t_2 = \frac{n_2}{n_0} = \frac{n - n_1}{n_0}$$

Gaan we weer op concentraties over voor de beschouwde (eenwaardige) ionen, dan is wegens

$$\frac{B_1}{B_2} = \frac{c_1}{c_2}$$

¹⁸⁾ I. Langmuir, J. Am. Chem. Soc. 40, 1361 (1918); Pauli-Valko, l.c.

¹⁹⁾ L. W. Janssen, Diss. Utrecht 1933.

²⁰⁾ A. Pinkus en Mlle. L. de Brouckère, J. chim. phys. 25, 605 (1928); L. de Brouckère, ibid. 26, 250 (1929); 27, 343 (1930).

²¹⁾ E. J. W. Verwey en H. R. Kruyt, Z. physik. Chem. 167, 132 (1933).

²²⁾ J. Hoekstra, Diss. Amsterdam 1932.

en met $x_1 + x_2 = T$ als „uitwisselingskapaciteit”:

$$\frac{x_1}{T - x_1} = \frac{t_1}{t_2} \cdot \frac{c_1}{c_2} = K \frac{c_1}{c_2} \quad (3)$$

Het karakteristieke verschil met het geval van een gewone adsorptie is dus blijkbaar, dat nu twee ionen op volmaakt gelijkwaardige wijze in de formule tot uitdrukking komen, en wel is in het door ons veronderstelde vereenvoudigende beeld de concentratie-verhouding in de tegenionen-laag evenredig met die verhouding in oplossing. Deze gelijkwaardige funktie is ook onmiddellijk duidelijk: het gaat hier om een concurrentie tussen twee ionen om een gegeven aantal vervulbare plaatsen. Verschillen de beide ionen zo weinig in eigenschappen, dat hun beider plaktijden gelijk zijn (en dit geval is b.v. praktisch verwezenlijkt bij proeven met Pb^{++} en ThB^{++} , zooals b.v. door Paneth en Vorwerk en door Kolthoff en Rosenblum verricht zijn om de kinetische uitwisseling aan precipitaten te bestuderen²³⁾), dan zullen beide verhoudingen aan elkander gelijk worden.

Dit karakteristieke verband brengt mee, dat het evenwicht niet verstoord wordt, wanneer we de oplossing door toevoeging van een hoeveelheid water aan het systeem verdunnen; de uitwisseling van tegenionen is dus onafhankelijk van de totale elektrolytkoncentratie.

Men zal bij de proefneming in het algemeen uitgaan van een uitwisselingslichaam met het tegenion 2, waaraan men een elektrolytoplossing met het ion 1 toevoegt. Heeft men in dit geval m gram van het uitwisselingslichaam per liter oplossing, dan is de verdrongen hoeveelheid mx_1 gelijk aan c_2 . Dan is dus

$$\frac{x_1^2}{T - x_1} = K \cdot \frac{c_1}{m} = K(a - x_1) \quad (4)$$

(a = de hoeveelheid elektrolyt, die is toegevoegd per gram uitwisselingslichaam).

We willen ons tenslotte afvragen, welke veranderingen deze vergelijkingen nog kunnen ondergaan, wanneer we de gemaakte vereenvoudigende veronderstellingen laten vallen. Vooral het door ons gebruikte beeld van de dubbel-laag is te simpel. Volgens de beschouwingen van Gouy²⁴⁾ en Stern²⁵⁾ kan men immers niet de gehele tegenionen-laag als aan de wand rakend („vastzittend”) opvatten, maar moeten we aannemen, dat door de warmtebeweging een deel zich van de wand over enige afstand verwijderen kan, zodat dus een deel van de vloeistoflading een diffuus in de vloeistof uitlopende lading is, die door vrij beweeglijke ionen wordt gedragen. In betrekkelijk gekoncentreerde elektrolytoplossingen is echter deze vrije lading klein, en is het oude beeld nog een goede benadering. Voor verdundere elektrolytoplossingen moeten we echter met deze diffuse laag rekening houden, immers als door de uitwisseling het potentiaalverval in deze laag (dus als de z.g. ζ -potentiaal) zich wijzigt, kan K niet langer een konstante zijn.

Zijn de uitwisselende ionen van verschillende waardigheid, dan wordt het verband ook minder eenvoudig.

Een belangrijke verwaarlozing is voorts nog ge-

maakt, doordat wij hebben verondersteld, dat bij alle concentratieverhoudingen de plaktijden konstant zijn; wij hebben dus aangenomen, dat de vrije bindings-energie van het plakkende ion onafhankelijk is van de aard van de burenen, die het ion heeft. Voor een zwak bezette dubbel-laag zal deze veronderstelling juist zijn, maar vooral voor de uitwisseling bij klei, bij permutieten enz. is het geval ingewikkelder. Juist voor permutieten en dergelijke objecten zijn de uitwisselingsverschijnselen echter enigszins bestudeerd. Wel zijn b.v. voor het AgJ-sol een aantal uitwisselingskrommen bepaald²⁶⁾, maar daar voor een gedialyseerd AgJ-sol de uitwisselbare hoeveelheid tegenion slechts van de orde van 0.003 milliequivalent per gram AgJ is, is de nauwkeurigheid hiervan te gering voor een toetsing van uitwisselingsvergelijkingen. Voor klei is de „uitwisselingskapaciteit” T echter van de orde van 1 millieq. per gram, voor een permutiet zelfs nog enige malen groter. Terwijl voorts de uitwisseling van tegenionen voor precipitaten, kolloïden, enz. nog maar weinig bewust als zodanig een onderwerp van onderzoek was, en het verschijnsel over het algemeen niet van een gewone adsorptie is onderscheiden, is die bij de permutieten enz. reeds lang als een uitwisseling herkend. Er is hierover, vooral van bodemkundige zijde, veel materiaal geleverd, en er zijn ook talloze pogingen gedaan om het verband tussen uitgewisselde en toegevoegde hoeveelheden elektrolyt door middel van een empirische vergelijking mathematisch vast te stellen. Wij willen dit werk op enkele punten aan onze bovenstaande beschouwingen toetsen.

3. Metingen aan klei enz.

Het opvallende verschil tussen klei en andere kolloïden is de grote uitwisselingskapaciteit van het eerste. De zojuist genoemde AgJ-deeltjes hebben gemiddeld een lengte der kanten (als kubus opgevat) van 40 $m\mu$ (4×10^{-6} cm). Het is onwaarschijnlijk, dat de veel grotere uitwisselingskapaciteit van klei wordt veroorzaakt door een nog veel kleiner (dus amikronische) gemiddelde deeltjesgrootte. De bodemkundige rekent de gehele slibfractie beneden 2 μ gewoonlijk als „klei”, en deze bevat stellig nog deeltjes van geringe uitwisselingskapaciteit als bijmengsel (zand, kaolien). Men zou dus voor de eigenlijke kleideeltjes tot onwaarschijnlijk kleine afmetingen komen. Wel krijgt men uit de onderzoeken van Bradfield en Joseph de indruk, dat de kleideeltjes niet alle primaire deeltjes zijn, maar polyonen of gevlokte deeltjes, opgebouwd uit verscheidene verkleefde primaire deeltjes, eventueel gecementeerd door organische stoffen. Volgens dit onderzoek zou een groot aantal deeltjes slechts 50 $m\mu$ of kleiner zijn²⁷⁾. Wij willen daarom de gemiddelde deeltjesgrootte op 50 $m\mu$ stellen. Voor bolvormige kleideeltjes met een gemiddelde straal van 25 $m\mu$ berekent men dan als maximale bezettingsdichtheid met (gehydrateerde) ionen; hoogstens 10 millieq. per 100 g klei. Men vindt voor de meeste kleisoorten een T -waarde, die 10 maal zo groot is, zodat we moeten aannemen, dat het kleideeltje niet slechts een uitwendige dubbel-laag bezit, maar sterk poreus is. Het kleideeltje bezit dus grote gelijkenis met de natuurlijke en kunst-

²³⁾ I. M. Kolthoff en Ch. Rosenblum, J. Am. Chem. Soc. 55, 2656 (1933); I. M. Kolthoff, Chem. Weekblad 31, 230 (1934).

²⁴⁾ G. Gouy, J. phys. (4) 9, 457 (1910); Ann. phys. (9) 7, 129 (1917).

²⁵⁾ O. Stern, Z. Elektrochem. 30, 508 (1924).

²⁶⁾ E. J. W. Verwey en H. R. Kruyt, l.c. 321, 324.

²⁷⁾ R. Bradfield, A. F. Joseph, zie J. E. Russell, Soil Conditions and Plant Growth, pag. 175 (1932).

matige zeolieten (de laatste zijn als permutieten bekend) van b.v. de chemische samenstelling $\text{Na}_2\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{10} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, waarin alle Na^+ -ionen uitwisselbaar zijn tegen andere ionen.

Door de recente onderzoeken van W. L. Bragg, L. Pauling, W. H. Taylor e.a.²⁸⁾ is de structuur van verschillende van deze zeolieten grotendeels opgehelderd. Het kristalgeraamte wordt geheel opgebouwd door vergroeide $[\text{AlO}_4]$ - en $[\text{SiO}_4]$ -tetraëders; de uitwisselbare kationen en de watermolekelen vinden geheel onafhankelijk hun plaats in evenwijdige „monomoleculaire” kanalen, die het rooster openlaat. Deze structuur verklaart de totale uitwisselbaarheid van de Na-ionen, en de mogelijkheid om de watermolekelen uit te drijven, beide zonder dat het kristalgeraamte belangrijke veranderingen ondergaat. Ook bij de permutieten zijn waarschijnlijk dezelfde roostergangen aanwezig; ze zijn daar echter veel korter en wellicht onregelmatiser, waardoor de uitwisseling hier veel sneller plaats grijpt dan bij grote gave zeoliet-kristallen. Juist bij deze permutieten, gemakkelijker definieerbaar dan de zeer heterogene en uiteenlopende soorten vormende objecten grond en klei, zijn door vele onderzoekers uitwisselingskrommen gemeten. Het is duidelijk, dat men hier niet meer van een dubbel-laag kan spreken; ook zijn de krachten van het geraamte op de uitwisselende ionen niet geheel onafhankelijk van elkaar, hetgeen o.a. daaruit blijkt, dat het rooster bij vervanging van het ene ion door een ander een geringe uitzetting of inkrimping ondervindt.

Volgens de onderzoeken van Kelley, Dore en Brown²⁹⁾ hebben verschillende Amerikaanse grondsoorten een structuur, die enigszins afwijkt van die van de zeolieten. Er is meer overeenkomst met de structuur van bentoniet, een Canadese kleisoort, waarvan de kristalletjes plaatjes vormen van mikroskopische breedte maar kolloïdale dikte. Ook volgens andere Amerikaanse onderzoekers (Ross, Hendricks) bevatten verschillende kleisoorten wel uiteenlopende mineralogische bestanddeelen, maar in het algemeen neemt de hoeveelheid uitwisselbare basen toe, wanneer deze kleisoorten in een kogelmolen worden gemalen. Door malen van bentoniet wordt alleen een grotere hoeveelheid Mg^{++} uitwisselbaar gemaakt. Verschillende andere klei-typen geven bij deze behandeling echter ook een toeneming in het uitwisselbare K^+ , Na^+ of Ca^{++} ; de T-waarde kan b.v. tot het driedubbele stijgen. Uit deze feiten krijgt men de indruk, dat het rooster van klei (juister: van de konstituenten van klei) ook min of meer afgesloten holtten bevat; wellicht is er dus ook enige verwantschap met de structuur van de ultramarijnen, die reeds in 1927 door de onderzoeken van Jaeger, Westenbrink en van Melle³⁰⁾ grotendeels is opgehelderd. De kationen zijn hier moeilijker uitwisselbaar; volgens Jaeger bevinden ze zich in de holtten van het rooster, of „vagabonderen” gedeeltelijk door het kristalgeraamte, zonder dat hen een bepaalde positie valt toe te kennen. In elk geval heeft ook hier

het begrip dubbel-laag zijn zin verloren, althans voor de uitwisselbare ionen uit het inwendige van de deeltjes.

Dit is ook van belang voor de vraag, in hoeverre de T-waarde van dergelijke objecten variabel kan zijn. Verandert men bij AgJ -oplossing de Ag^+ - of J^- -concentratie, dan varieert ook de lading van de dubbel-laag, en neemt dus T toe of af; bij toevoeging van J^- neemt b.v. de negatieve lading toe volgens $dx = k \cdot d \log c$, en neemt dus ook T evenredig toe. Bij klei enz. bepaalt, evenals bij glas, H^+ (OH^-) de potentiaal, d.w.z. de negatieve lading van de dubbel-laag op de buitenkant van de deeltjes neemt met stijgende p_{H} toe. Zijn echter de meeste uitwisselbare ionen uit het inwendige van de deeltjes afkomstig, dan is te verwachten, dat de variatie van T met de H^+ -concentratie betrekkelijk gering is, omdat de ruimte in de kapillairen beperkt is. Dan gedraagt dus het H^+ -ion zich nog bij benadering als een normaal indifferent uitwisselend kation. Ik weet niet, of er betrouwbare metingen van T als f (p_{H}) verricht zijn, die op dit punt enige zekerheid zouden kunnen verschaffen. *)

Uit deze beschouwingen blijkt dus, dat niet te verwachten valt, dat verg. (3) en (4) voor de uitwisseling der basen bij permutieten en klei exakt zullen gelden. Wel zullen we echter in de daarvoor geldende wetten dezelfde principes moeten terugvinden, die aan de afleiding van (3) en (4) ten grondslag liggen. Dat wil dus zeggen, dat voor uitwisseling van verschillende waardigheid andere en meer ingewikkelde vergelijkingen gelden dan voor ionen van eenzelfde valentie, terwijl voor deze laatste in- en uitwisselend ion op gelijkwaardige wijze tot uitdrukking moeten komen; voorts moet natuurlijk de som van beide gebonden ionenhoeveelheden ($x_1 + x_2$) steeds T zijn. Dus algemeen is:

$$\frac{x}{T-x} = f\left(\frac{c_1}{c_2}\right) \dots \dots \dots (5)$$

Gaan wij nu de verschillende vergelijkingen na, die in de bodemchemie gebruikt worden en werden om het verband tussen uitwisseling en toegevoegde hoeveelheid vast te leggen, dan blijkt, dat de vergelijking van Ganssen³¹⁾ gemakkelijk in verg. (3) of (4) om te vormen. Rothmund en Kornfeld³²⁾ hebben later getracht deze vergelijking te verbeteren door toevoeging van een exponentiële faktor:

$$\frac{x_1}{x_2} = K \left(\frac{c_1}{c_2}\right)^{\frac{1}{p}} \dots \dots \dots (6)$$

Door Hissink, Wiegner e.a. is vroeger wel de Freundlich-isotherm (verg. (2)) gebruikt, maar het

²⁸⁾ Zie voor een samenvatting: E. Schiebold, *Ergebnisse exakten Naturwissenschaften* 12, 219–296 (1933).

²⁹⁾ W. P. Kelley, W. H. Dore en S. M. Brown, *Soil Sci.* 31, 25 (1931).

³⁰⁾ F. M. Jaeger, H. G. K. Westenbrink en F. A. van Melle, *Proc. Acad. Sci. Amsterdam* 30, 249 (1927); 32, 167 (1929).

*) Noot bij de correctie. — Een dergelijk onderzoek is intussen aangevat door Bär en Tendeloo. In een voorlopige mededeling (A. L. S. Bär en H. J. C. Tendeloo, *Rec. trav. chim.* 53, 1128 (1934) bespreken deze een paar gegevens uit de literatuur waaruit blijkt dat inderdaad T enigermate afhankelijk is van de p_{H} . Zij menen uit deze enkele cijfers ook af te leiden dat dT ongeveer evenredig is met de $\log c_{\text{H}^+}$, wat volgens bovenstaande formule vereist zou zijn, indien althans de variaties van T geheel door veranderingen van de uitwendige dubbel-laag bepaald worden. Echter wordt in deze berekening abusievelijk T evenredig met $\log c$ gesteld (in plaats van $dT \propto d \log c$). In werkelijkheid is het materiaal nog onvoldoende, om vast te stellen of bovenstaande evenredigheid geldt.

³¹⁾ R. Ganssen, *Zentr. Mineral. Geol.* 1913, 699, 728.

³²⁾ V. Rothmund en G. Kornfeld, *Z. anorg. allgem. Chem.* 103, 129 (1918); 108, 215 (1919).

is duidelijk, dat deze vergelijking principieel onjuist is, omdat zij noch het uitwisselingsmaximum noch de gelijkwaardige positie van het verdrongen ion in rekening brengt. Later is de vergelijking gewijzigd door Wiegner en Jenny³³⁾ om uit te drukken, dat geen adsorptie, maar een uitwisseling plaats vindt:

$$x = k \left(\frac{c_1}{c_2} \right)^{\frac{1}{n}} \quad \dots \quad (7)$$

maar ook deze vergelijking bezit nog niet de verste symmetrie.

Door Lorenz Weiss zijn onlangs deze vergelijkingen nog eens aan een uitvoerig materiaal getoetst³⁴⁾; alle vergelijkingen waren onbevredigend, het minst echter nog die van Rothmund en Kornfeld. Dit laatste viel echter te verwachten: we hebben immers aangetoond, dat alleen de vergelijkingen van Ganssen en Rothmund en Kornfeld aan de gestelde voorwaarden voldoen, en van deze is de laatste door het bezit van twee konstanten uiteraard duktieler. Anderzijds is toevoeging van de exponentiële faktor volkomen willekeurig: de factor bezit geen enkele fysische betekenis, zodat men niet kan verwachten zo tot een bevredigende vergelijking te komen.

In de laatste jaren is ten slotte door Vageler³⁵⁾ een vergelijking van een geheel ander type ingevoerd; ook deze vergelijking was oorspronkelijk zuiver empirisch, maar Vageler heeft daarna geprobeerd aan de daarin voorkomende konstanten een fysische betekenis te geven. De vergelijking heeft in de bodemchemie reeds burgerrecht verkregen; om deze reden zullen we haar iets uitvoeriger bespreken.

4. Vergelijking van Vageler.

In de door ons gebruikte lettertekens luidt de vergelijking van Vageler:

$$x = \frac{aT}{a + qT} \quad \dots \quad (8)$$

q is een konstante, T de uitwisselingskapaciteit per gram als voren, a de hoeveelheid elektrolyt, toegevoegd per gram uitwisselingslichaam. Het karakteristieke verschil met alle andere vergelijkingen (ook met zojuist niet gerefereerde) is, dat de ionenconcentraties er niet in voorkomen; het volume van de oplossing, waarover men de toegevoegde hoeveelheid zout verdeelt, wordt dus in het midden gelaten. Op deze wijze komt dus tot uitdrukking, dat de uitwisseling onafhankelijk is van de verdunning.

We kunnen de vergelijking gemakkelijk omvormen tot

$$\frac{xT}{T-x} = \frac{a}{q} \quad \dots \quad (9)$$

Vergelijken we (9) met onze vergelijking (4), dan blijkt, dat voor grote hoeveelheden toegevoegd zout, dus $a \gg x$, en, daar x dan zijn maximumwaarde gaat benaderen, $x \cong T$, beide vergelijkingen bij benadering aan elkander gelijk worden. Voor grote a heeft dus $\frac{1}{q}$ de betekenis van onze K , d.w.z. q is de omgekeerde modulus voor de relatieve verdringingskracht van beide ionen. Is het toegevoegde ion een sterker verdringend ion dan het reeds in het uit-

wisselingslichaam aanwezige, dan is $t_1 > t_2$, dus $K > 1$, en dus in de vergelijking van Vageler $q < 1$.

Indien dus onze vergelijking (4) of de vergelijking van Ganssen de experimenteel gevonden uitwisselingen voor grote a (en x) met enige benadering juist weergeven, dan zal ook de vergelijking van Vageler dat doen. Omgekeerd echter betekent dit, dat de omwisselingsmodulus q niet slechts in de vergelijking van Vageler, maar evenzeer (reciproom) reeds in de oudere vergelijking voorkomt (K). Op dit punt levert de vergelijking van Vageler dus niets nieuws.

Voor kleine hoeveelheden elektrolyt wijken beide vergelijkingen aanzienlijk van elkander af. Wij zullen dus na moeten gaan, of de vergelijking van Vageler voor dit geval een verbetering van vroegere vergelijkingen inhoudt. Weinig gunstig klinkt in dit verband de uitspraak van Jenny³⁶⁾, dat de vergelijking van Vageler het experimentele materiaal van de uitwisseling van basen vooral voor grote hoeveelheden toegevoegd elektrolyt min of meer bevredigend weergeeft.

De vergelijking is een hyperbolische; we krijgen haar, door de vergelijking van een *gelijkzijdige* hyperbool (ten onrechte spreekt V. van de „allgemeinst denkbare Hyperbelgleichung”), betrokken op zijn asymptoten als assen:

$$X'Y' = \text{konstant}$$

te translateren over de afstanden $qT = X'-X$ en $T = Y'-Y'$, totdat het nieuwe assenstelsel met zijn oorsprong op de hyperbool valt (fig. 1); we krijgen

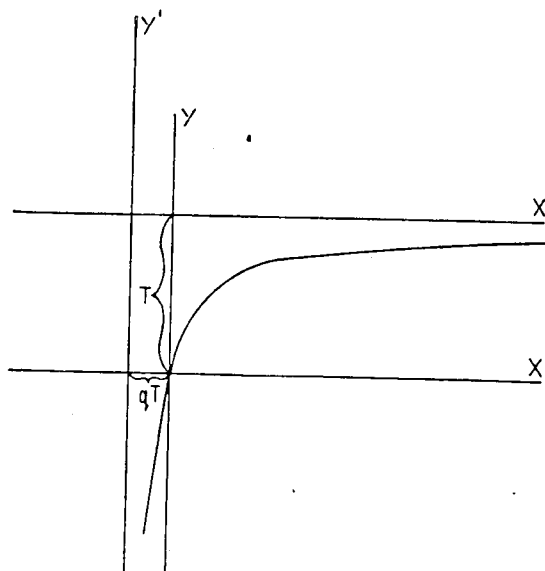


Fig. 1.

dus, als we a op de X -as afzetten, en x op de Y -as, al naarmate q kleiner of groter is dan 1 de krommen I en II van fig. 2.

Voor sterk inwisselende ionen ($q < 1$) valt de kromme dus gedeeltelijk boven de lijn $x = a$. Daar moeilijk meer kation kan worden opgenomen dan is toegevoegd, neemt Vageler aan, dat tot aan het snijpunt volgens $x = a$ volledige vastlegging van het toegevoegde kation plaats vindt, en meent op grond hiervan een begripsscheiding in „düngungsaktive” en „düngungsinactive” grondsoorten te rechtvaardigen.

³³⁾ G. Wiegner en H. Jenny, Kolloid-Z. 42, 268 (1927).

³⁴⁾ Lorenz Weiss, Diss. Zürich 1932.

³⁵⁾ P. Vageler, Der Kationen- und Wasserhaushalt des Mineralbodens, 1932.

³⁶⁾ H. Jenny, J. Phys. Chem. 36, 2217 (1932).

Om echter het afgesneden stuk van de kromme, en daarmee zijn hele vergelijking, niet elke zin te ontnemen, veronderstelt V. voorts nog, dat evenwijdig aan de volledige vastlegging volgens het rechte stuk

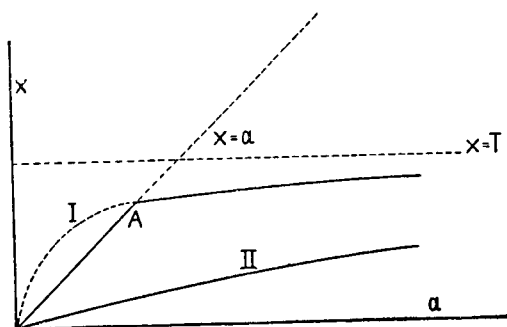


Fig. 2.

een verdringing van het ion uit het „kleikomplex” plaats grijpt volgens het hyperbolische stuk; er zouden dus hier meer ionen worden verdrongen dan opgenomen. Deze supra-aequivalente verdringing meent V. ook experimenteel bevestigd te hebben. Iets dergelijks meende ook Rabinowitsch³⁷⁾ bij sommige solen gevonden te hebben; voor dit laatste geval heeft echter Weiser³⁸⁾ afdoende aangetoond, dat dit op een fout in de meettechniek berustte. Inderdaad is een dergelijke supra-aequivalente verdringing volslagen onmogelijk, omdat een merkbare elektrostatische lading van het uitwisselingslichaam onmogelijk is: de dubbel-laag is als geheel altijd elektrisch neutraal. Aan deze beschouwingen van Vageler moet daarom alle betekenis ontzegd worden. Maar zelfs als men aanneemt, dat de gehele (aequivalente) uitwisseling voor $q < 1$, dus ook de verdringing, aanvankelijk volgens $x = a$ verloopt, blijft een en ander onaannemelijk. Een absoluut volledige uitwisseling, en dan bij A een overgang met een scherpe knik op de hyperbolische curve, blijft een fysische onmogelijkheid; elke eindtoestand is een evenwichtstoestand, die door de verdrongen ionen mede bepaald wordt; de invloed hiervan kan bij toevoeging van zeer sterk verdringende ionen gering worden, zij is nimmer nul. Voor kleine hoeveelheden a is de vergelijking van Vageler, en de daaraan gekoppelde bodemkundige theorie, principieel onaannemelijk.

Het heeft stellig geen zin, op de vele verhandelingen van Vageler in te gaan, waarin hij met behulp van zijn vergelijking tot beantwoording van praktische bodemkundige en bemestings-problemen meent te komen. Wel willen we nog even stelling nemen ten opzichte van de theoretische achtergrond, die Vageler b.v. in zijn van ondoordachtheden wemelen-de boek aan zijn vergelijking wil geven. Zijn vergelijking gelijkt namelijk op verg. (1), die van Langmuir voor een gewone adsorptie (van gassen). Op deze slechts formele gelijkheid baseert Vageler, dat aan qT dezelfde fysische betekenis toekomt als aan K in verg. (1). We hebben echter gezien, dat de vergelijking van Langmuir geldt voor een principieel ander verschijnsel; de overgang van adsorptie naar uitwisseling van tegenionen valt niet eenvoudig in

rekening te brengen door in de vergelijking voor het eerste verschijnsel „koncentratie” te vervangen door een „hoeveelheid”.

5. Zusammenfassung.

Gegenionenaustausch ist eine allgemeine Erscheinung, welche prinzipiell nicht mit einer Adsorption zu verwechseln ist. Adsorbentien, auch die sogenannten „Äquivalenzkörper” (gründlich gewaschene Niederschläge) enthalten im allgemeinen immer noch eine Doppelschicht und somit auch austauschfähige Gegenionen. Viele „Adsorptions”-messungen sind durch einen Austausch überdeckt, bisweilen ist der Gegenionenaustausch sogar die einzige Erscheinung bei der Wechselwirkung zwischen einer Doppelschicht und irgend einem indifferenten Elektrolyt. Einen speziellen Fall bildet der „Basenaustausch”, welcher durch den charakteristischen Bau des Gitters der Zeolithen und der Tone bedingt wird.

Für den Gegenionenaustausch wurde ein mathematisches Näherungsgesetz abgeleitet, und mit demjenigen für die Adsorption verglichen. Verschiedene für den Basenaustausch vorgeschlagenen Gleichungen wurden diskutiert und theoretisch geprüft. Nur die Gleichung von Ganssen, obwohl unvollständig, ist theoretisch als Näherungsgesetz zu vertreten. Die Freundlich-Wiegnersche sowie die Vagelersche Gleichungen sind unbedingt abzulehnen.

Eindhoven, 16 Mei 1934.

BOEKAANKONDIGINGEN.

G. Jungmichel, Alkoholbestimmung im Blut, Methodik und forensische Bedeutung. Carl Heymanns Verlag, Berlin, 1933, 124 pp., 15 × 23 cm, RM. 6.—.

Ten dienste van de rechtspraak of bij verzekeringsquaesties is de bepaling van het alcoholgehalte van bloed van onmiskenbaar belang om een objectief bewijs van alcoholmisbruik te verkrijgen. De veelal gebruikte methode van Widmark wordt in dit boekje uitvoerig toegelicht en verdedigd. Schr. heeft de waarden van r (verhouding van de alcoholconcentratie van het gehele lichaam tot die van het bloed) en van β (alcoholvermindering in het bloed, in promilles en per minuut, na de volledige resorptie) bepaald bij Duitse proefpersonen en vindt hiervoor iets andere waarden dan Widmark voor Zweden. Enkele voorbeelden van gerechtelijke onderzoeken worden medegedeeld. De vereenvoudigingen, door Heiduschka en Flotow (Pharm. Zentralhalle 1933, blz. 329) voorgesteld, worden in dit boekje nog niet vermeld.

J. F. Reith.

* * *

Dr. H. J. Slijper, Warenkennis van de belangrijkste genotmiddelen, 2e druk. J. B. Wolters, Groningen, 1934, 82 pp., 15 × 24 cm, f 1.25.

Dit boekje is een populair geschreven werkje over de warenkennis van koffie, thee, cacao, suiker, specerijen, alcohol en alcoholische dranken, azijn en zout. Men vindt hierin de beschrijving van de verschillende soorten van bovengenoemde genotmiddelen en van de diverse surrogaten, die er van in den handel zijn. Tevens bevat het boekje een overzicht van de verschillende Koninklijke Besluiten, die de eischen regelen, waaraan deze genotmiddelen moeten voldoen, zooals het koffie- en theebe-sluit, het cacao- en chocolade-besluit, enz.

³⁷⁾ A. J. Rabinowitsch, V. A. Kargin en E. Fodiman, Z. physik. Chem. 133, 203 (1928); 159, 403 (1932).

³⁸⁾ H. B. Weiser, J. Phys. Chem. 35, 1 (1931); met G. R. Gray: bid. 36, 2178 (1932).

Het boekje is voornamelijk bedoeld voor het gebruik bij het onderwijs aan middelbare-, landbouw- en technische scholen. Voor hen die een diepere studie van de warenkennis dezer artikelen wenschen te maken, is dit werkje een voortreffelijke inleiding.

H. Logcher.

CHEMISCHE KRINGEN.

Chemische Kring Breda. De eerstvolgende vergadering zal plaats vinden op 8 Januari 1935 te 20 uur precies in Hotel „De Schuur”. Prof. Dr. H. G. Bungenberg de Jong (Leiden) hoopt te spreken over „Nieuwe onderzoekingen over coacervatie”.

PERSONALIA, ENZ.

Verleden week is in de collegezaal van het laboratorium voor organische chemie aan de Westvest te Delft een plaquette onthuld ter nagedachtenis van Prof. Dr. S. Hoogewerff. Vóór de onthulling heeft Prof. Dr. J. Böseken een rede gehouden.

* * *

Aan de Universiteit te Groningen is bevorderd tot doctor in de wis- en natuurkunde, op proefschrift „Esters van tetrathio-orthokiezelsuur en tetrathio-orthogermaniumzuur”, de heer F. J. Stienstra, geboren te Hallum.

* * *

Aan de Universiteit van Amsterdam is geslaagd voor het doctoraalexamen wis- en natuurkunde, hoofdvak pharmacie, mejuffrouw C. M. H. Kamphuys.

* * *

Aan de Universiteit te Groningen is geslaagd voor het candidaatsexamen wis- en natuurkunde F de heer W. G. Perdok.

* * *

Aan de Universiteit te Utrecht zijn geslaagd: voor het candidaatsexamen wis- en natuurkunde L mejuffrouw G. B. Scherp en de heer W. H. Wasterval, en voor het doctoraalexamen wis- en natuurkunde, hoofdvak pharmacie, de dames A. H. J. M. Crebolder en A. E. de Quaasteniet.

* * *

In de vergadering van 19 December te Heerlen van de mijnbouwkundige sectie van het Geologisch-Mijnbouwkundig Genootschap voor Nederland en Koloniën heeft Dr. W. P. Jorissen (Leiden) gesproken over „Onderzoekingen over den invloed van gassen, dampen en vaste stoffen op de explosiegrenzen van mijngas en steenkoolstof en over explosiegebieden in 't algemeen”.

* * *

Door de Hoofdcommissie voor de Normalisatie in Nederland zijn o.a. de volgende normaalbladen vastgesteld:

N 25. Technische teekeningen, stukmerken en andere aanduidingen (3e druk). In dit blad worden aanbevolen de aanduiding van stukmerken, genormaliseerde onderdeelen en van materiaal-eischen op teekeningen. De normaalbladen zijn à f 0.15 het stuk verkrijgbaar bij het Centraal Normalisatie-Bureau, Willem Witsenplein 6, 's Gravenhage, bij den boekhandel en in Ned.-Indië bij het secretariaat van den Normalisatieraad, Bragaweg 38, Bandaeng.

Voor publicatie ter critiek werden goedgekeurd de ontwerp-normaalbladen:

V 784. Technische teekeningen, aanduidingen voor soorten van schroefdraad. Dit blad geeft een aantal verkorte aanduidingen voor het aangeven van schroefdraad op teekeningen ter vermindering van de lange omschrijvingen der verschillende schroefdraadsoorten.

V 785. Technische teekeningen, aanduiding van de bewerking van metalen voorwerpen. Dit blad zal N 48 vervangen. Op dit blad komen voor de teekens voor den aard der bewerking van oppervlakken, die ook reeds in het buitenland veelvuldig worden toegepast, nl. de zogenaamde driehoekjesmethode.

V 618. Keuringsvoorschriften voor gietijzeren pijpen en hulpstukken. Dit blad vermeldt, welke eischen kunnen worden gesteld aan materiaal, uiterlijk en afwerking van gietijzeren pijpen, welke maatafwijkingen toelaatbaar zijn en op welke wijze de pijpen kunnen worden onderzocht.

V 607. Minerale oliën; viscositeitsbepaling. In dit blad wordt de inrichting van het toestel en de methode van beproeving omschreven, waarmede de viscositeit van minerale oliën wordt bepaald.

V 608. Minerale oliën, destillatieproef op lichte fracties (benzine, kerosine e.d.); omschrijving van het toestel. In dit blad wordt de inrichting van het toestel omschreven, waarmede de destillatierest van benzine, kerosine e.d. wordt bepaald.

Deze ontwerp-normaalbladen zullen binnenkort worden gepubliceerd in een „Mededeeling der Hoofdcommissie voor de Normalisatie in Nederland”. Van de Mededeelingen wordt 1 exemplaar gratis verstrekt; meer exemplaren voor 10 cent het stuk.

Cursus Metaalkunde en Metaalonderzoek.

In verband met het groote succes van den cursus, gehouden door Dr. P. Schoenmaker te Utrecht in het begin van dit jaar, zal door den Bond voor Materialenkennis een tweede cursus te Rotterdam georganiseerd worden, in samenwerking met de Vereeniging van Technici op Scheepvaartgebied. De cursus wordt wederom gegeven door Dr. P. Schoenmaker, die in zes avondvoordrachten een overzicht zal geven van de moderne gezichtspunten op dit gebied van materiaalonderzoek, als volgt:

Dinsdagavond 8 Januari 1935, Statische materiaalonderzoeksmethoden.

Dinsdagavond 22 Januari 1935, Dynamische materiaalonderzoeksmethoden.

Dinsdagavond 12 Februari 1935, Metallographie, warmtebehandeling.

Dinsdagavond 26 Februari 1935, Gelegeerde stalen.

„ 12 Maart 1935, Deformatie en rekristallisatie.

„ 26 „ 1935, Gietijzer.

De voordrachten vinden plaats in het gebouw van de Vereeniging van Technici op Scheepvaartgebied, Westnieuwland 12 te Rotterdam.

De kosten van deelneming bedragen f 15.—. Voor leden van de Nederl. Chemische Vereeniging zijn de deelnemingskosten tot f 10.— gereduceerd. Aanmelding kan geschieden bij het Secretariaat van den Bond voor Materialenkennis, Da Costakade 104, Amsterdam-W.

C. A. LOBRY DE BRUYN,
wnd. Secretaris.

VRAAG EN AANBOD.

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

Ter overneming gevraagd:

H. W. Bakhuis Roozeboom, Die heterogenen Gleichgewichte. Microsc. met draaib. en centreerb. tafel en olie-immersie. Polarisatiemicroscop.

Carius-oven.

Zuurstof- en waterstofcilinders.

Barometer volgens Fortin.

Groote of kleine laboratoriuminventaris.

Apparatuur voor meting v. h. electr. geleidingsverm.

Elementairanalyse-oven met toebehooren.

Ter overneming aangeboden:

Hissink en Hooghoudt, Bijdrage t. d. kennis van natuurk. grootheden v. d. grond, 1932.

S. A. Wahsman en F. Ch. Gerretsen, De invloed v. temp. en vochtgeh. o. d. ontleding v. plantenresten door micro-organ. 1921.

Lunge, Die Industrie d. Steinkohlentheer-Destillation u. Ammoniakwasser-Verarbeitung, 1882.

Schultz, Die Chemie d. Steinkohlentheers, 1882.

Lorentz-Schmidt, Lehrb. der Diff.- und Integralrechn., 4e druk, geb.

Chem. Weekblad 1920 t/m 1923, geb.

Ber. 58 (1925), geb.

Ber. deut. pharm. Ges. 3 (1893), 6 (1896), 7 (1897), geb.

Rec. trav. chim. 1920 tot en met 1934.

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.