NUMMER 1649 4 MEI 1935 32e Jaargang, No. 18

CHEMISCH WEEKBLAD

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

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

Redactie-Commissie: Dr. G. de Bruin, Dr. G. C. A. van Dorp, Dr. R. T. A. Mees, Dr. Jan Smit en Dr. J. W. Terwen.

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. — 76ste Algemeene Vergadering van de Nederlandsche Chem. Vereeniging (Voorloopig programma). — Nederlandsche Vereeniging voor Microbiologie. — Aangeboden betrekkingen, werk, subsidies, enz. — Gevraagde betrekkingen. — Dr. J. A. A. Ketelaar, Nieuwe opvattingen over de bouw der kristallen. II. — Boekaankondigingen. — Personalia, enz. — Ter bespreking ontvangen boeken. — Correspondentie, enz. — Vraag en aanbod. — Erratum.

MEDEDEELINGEN VAN HET ALGEMEEN BESTUUR DER NEDERLANDSCHE CHEMISCHE VEREENIGING.

76ste ALGEMEENE VERGADERING van de NEDERL. CHEMISCHE VEREENIGING te GRONINGEN OP 17, 18 en 19 Juli 1935.

VOORLOOPIG PROGRAMMA:

Woensdag 17 Juli.

18 uur: Vóórmaaltijd voor de vroegtijdig aangekomen deelnemers in Hotel „Frigge".

20 „ Ontvangst door den Groningschen Chemischen Kring in Hotel „Frigge", waar de deelnemers tot 24 uur de gasten van den Kring zullen zijn.

Donderdag 18 Juli.

9 uur: **Huishoudelijke Vergadering** in de „Kleine Zaal" van het Physiologisch Laboratorium.

10 „ **Voordracht van Prof. Dr. D. van Os over de Noord-Nederlandsche industrie** in de „Groote Zaal" van hetzelfde gebouw.

11½ „ Ontvangst door het Gemeentebestuur ten Stadhuize.

12½ „ Koffiemaaltijd in „Riche".

14½ „ Opening van de tentoonstelling van instrumenten, Noord-Nederlandsche industrieproducten en literatuur in de „Groote Zaal" van het Physiologisch Laboratorium, door den Commissaris der Koningin in de provincie Groningen.

19 „ Officiëel diner in Hotel „Riche". Na het diner wordt de avond hetzij in „Riche", hetzij (bij gunstig weer) in het Clubhuis te Paterswolde doorgebracht, waarheen de deelnemers op geriefelijke wijze vervoerd zullen worden.

Vrijdag 19 Juli.

9 uur: Afrit der excursies 1 en 2 (zie hieronder).

10 „ **Voordrachten en demonstraties** in het Physiologisch Laboratorium over nader bekend te maken onderwerpen.

12 „ Koffiemaaltijd in „Riche".

13½ „ Afrit der overige excursies.

De deelnemers zullen een keuze kunnen doen uit de volgende excursies:

1. Coöperatieve Zuivelfabriek te Bedum.
2. „ „ „ Roden.
3. N.V. Carton- en papierfabriek v.h. W. A. Scholten te Sappemeer.
4. Coöperatieve Stroocartonfabriek „de Toekomst" te Appingedam.
5. Gemeente-waterleiding te Groningen.
6. Provinciaal Electriciteitsbedrijf te Groningen.
7. Rijkslandbouwproefstation en bedrijfslaboratorium.
8. Bodemkundig Instituut.
9. Bierbrouwerij „Barbarossa".

Deze lijst zal vermoedelijk nog met enkele excursies worden uitgebreid.

De dames der deelnemers zullen op den middag van den tweeden dag aangenaam worden bezig gehouden door een tocht naar den Menkemaborg en op den middag van den derden dag door een bezoek aan de landelijk en mooi gelegen waterleiding van de gemeente Groningen.

Het Algemeen Bestuur wekt de leden gaarne op, deze Algemeene Vergadering, die — zooals uit bovenstaand voorloopig programma blijkt — bijzonder belangwekkend belooft te worden, in grooten getale te bezoeken. De meeste leden komen niet dikwijls in Groningen; er zijn zelfs leden, die deze belangrijke stad nog nooit bezocht hebben! Laten zij dan nu de geboden gelegenheid met beide handen aangrijpen, om op de meest aangename wijze de vijfde stad des lands te leeren kennen.

„Wie Groningen niet kent, kent Nederland niet."

* * *

Candidaat-leden:

104: Vries (G. H. de), Madioen, Java (N. O.-I.), fabricatiechef der suikerfabriek Redjoagoeng; voorgesteld door Dr. Ir. P. Honig en Dr. K. Douwes Dekker, beiden te Pasoeroean.

105: Spithost (Ir. C.), Medemblik, wetensch. ambtenaar b. d. Wieringermeer Directie; voorgesteld door Ir. G. W. Harmsen te Medemblik en Dr. H. J. Verweel te Amsterdam.

106: Vriend (J. A. de), Eindhoven, St. Rochusstraat 9; 1e ass. Phys.-chem. lab. N.V. Philips' Gloeilampenfabr.; voorgesteld door Dr. W. G. Burgers en Dr. Ir. J. A. M. van Liempt, beiden te Eindhoven.

Veranderingen aan te brengen in de ledenlijst.

Blz. 31: Buis (Ir. M.), Amsterdam-Z., Stadhouderskade 82 II.
„ 44: Heintz (Dipl. Br. Ing. L.), Den Haag, Verhulststraat 23.
„ 45: Hoek (G. O. A.), den Haag, Beeklaan 354.
„ 46: Hooghoudt (Dr. S. B.), Groningen, Brugstraat 32 b.
„ 50: Kalff (Dr. J.), Ede, Burgemeester, Prinslaan 8 A.
„ 54: Laan (Dr. F. H. van der), den Haag, Benoordenhoutscheweg 112, directeur van den keuringsdienst van waren.
„ 56: Levedag (Ir. P.), Semarang, Java (N. O.-I.), Bodjong 171.
„ 57: Loon (Drs. M. van), Amsterdam-Z., Pieter de Hoochstraat 74 bv., ass. org. chemie.

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

Blz. 42: Hansen-ter Braak (Mevr. Dra. C.), Kopenhagen-Valby, Lauravej 23 II.
„ 58: Makkink (Ir. J. Ph.), Winschoten, Joh. Modastraat 7, chef lab. N.V. Chemische fabriek „Gembo".

* * *

Het Algemeen Bestuur heeft met ingang van 1 Mei 1935 benoemd tot assistent-redacteur op het Bureau der Redactie van het Chemisch Weekblad en het Recueil des travaux chimiques des Pays-Bas den Heer G. J. O. Zonnenberg, chem. cand. te Leiden.

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

Nederlandsche Vereeniging voor Microbiologie.

De zomervergadering der Nederlandsche Vereeniging voor Microbiologie zal worden gehouden op Zaterdag 11 Mei a.s., voorm. 10 uur 15, in het Ziekenhuis aan den Coolsingel te Rotterdam.

Het wetenschappelijk programma vermeldt de volgende onderwerpen:

Dr. P. Schlemper: Allotropie of kinesis van bacteriën.
Dr. A. Ch. Ruys: Moeilijkheden met zuurvaste saprophyten bij het kweeken van tuberkelbacillen.
Dr. W. Kauffmann: Voorloopige mededeeling over het gebruik van glutaminezuur bij het bacteriologisch wateronderzoek.
C. O. Schaeffer: Citraat-assimileerende colibacteriën.
Dr. J. Smit: De inactiveering van zymin.
Ir. J. van Beijnum: Bacteriologie van de groenvoederconserveering.
Ir. G. W. Harmsen: Symbiosegevallen bij de aërobe cellulose-aantasting.

Aangeboden betrekkingen, werk, subsidies, enz. **)

Nederl. Indië. Voor de leiding van een nieuw op te richten chem.-techn. bedrijf wordt gevraagd een technisch en commercieel goed onderlegde chemicus, door eigen ondervinding op de hoogte van de Nederl.-Indische merkartikelenmarkt. Zie verder de advertentie in de afl. van 20 April.

* * *

Vakman gezocht, goed vertrouwd met de vervaardiging van stearine. Zie verder de adv. in de afl. van 20 April.

* * *

Chem. fabriek in de omgeving van Rotterdam vraagt technoloog (leeftijd 20 tot 30 jaar). Zie verder de adv. in de afl. van 20 April.

* * *

Ter gelegenheid van het 25ste congres van de Vereeniging „Het Nederlandsch Natuur- en Geneeskundig Congres", op 23, 24 en 25 April te Leiden gehouden, is besloten een som van ten hoogste f 1.000.— ter beschikking te stellen van een jongen geleerde voor het ondernemen van een wetenschappelijk onderzoek. Om voor het ontvangen van dit bedrag in aanmerking te komen moet men een der volgende examens hebben afgelegd: doctoraal examen in de faculteit der wis- en natuurkunde, geneeskunde of veeartsenijkunde; doctoraal examen natuurkundige aardrijkskunde, ingenieursexamen aan de Technische hoogeschool te Delft of Landbouwschool te Wageningen; het artsexamen of veeartsexamen.

De toelage wordt niet verleend voor het bewerken van een proefschrift. Aanvragen worden vóór 1 Juni ingewacht bij den eersten algemeenen secretaris Dr. D. Coelingh, Regentesselaan 2 te Bussum.

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

No. 271. Scheikundig ingenieur, 38 jaar, met ruim 15-jarige praktijk in leidende functies bij groot concern (o.a. laboratoriumchef en fabrieksleider), met uitstekende referenties, grondige talenkennis, algemeen techn en chem ontwikkeld, zoekt werkkring.

No. 277. Chem. drs., bekend met levensmiddelenleer en bacteriologie, zoekt betrekking.

No. 291. Dr. in de scheikunde, dipl. Zürich, ervaren op textiel-chem.-techn. gebied, kunstzijde, verfstoffen, apprêtuur, olie en vetten, waterreiniging, praktijk research en fabriek, zoekt betrekking.

No. 296. Dr. in de scheikunde, kolloidchemicus, 1 jaar practijk oliën en vetten, 3 jaar anorg. techniek, zoekt betrekking voor research of fabriek.

**) *Men raadplege ook steeds de advertenties.*

*) Brieven te richten tot de Chem. Arbeidsbeurs, Keizersgracht 732, Amsterdam (*met ingesloten porto voor doorzending*).

541.5 : 548.7

ROTATIE- EN TRANSLATIEVRIJHEIDSGRADEN IN DE VASTE TOESTAND.

NIEUWE OPVATTINGEN OVER DE BOUW DER KRISTALLEN, II [1])

door

J. A. A. KETELAAR.

In tegenstelling tot de moleculen in de gasvormige en vloeibare aggregaatstoestand, zijn in de vaste toestand de deeltjes in het algemeen gebonden aan vaste plaatsen, en kunnen slechts trillingen uitvoeren om deze evenwichtsposities. Vóór de ontdekking van het buigingsverschijnsel der röntgenstralen in kristallen door Von Laue, Friedrich en Knipping, reikte de kennis van de bouw der vaste toestand niet veel verder dan de genoemde voorstelling. Het scheen alsof de vloeibare en gasvormige phasen veel gemakkelijker voor het onderzoek toegankelijk waren dan de vaste stof. Een algemene toestandsvergelijking bleek niet te bestaan, ook overeenstemmende toestanden lieten zich bij de vaste stoffen niet aangeven. In de ruim 20 jaar, verlopen sinds de ontsluiting van het terrein der röntgenanalyse, is onze kennis omtrent de bouw der vaste phasen echter met reuzenschreden vooruit gegaan, zodat wij op het ogenblik omtrent de vaste stof heel wat nauwkeuriger zijn ingelicht dan omtrent de vloeibare toestand. De oorspronkelijke opvatting van deeltjes, slechts trillend om hun evenwichtstoestand, werd tot voor kort geheel door de resultaten der röntgenanalyse bevestigd. In de laatste jaren is echter gebleken, dat de bewegingsmogelijkheden geenszins tot oscillaties beperkt zijn, maar dat ook rotatie mogelijk is, ja zelfs bezitten de deeltjes in sommige gevallen waarschijnlijk een min of meer vrije translatorische bewegelijkheid.

Rotatie.

Zoals bekend mag worden verondersteld, roteert een twee-atomig molecuul in de gastoestand bij niet te lage temperaturen om een as, loodrecht op de verbindingslijn der beide atoomkernen. De energie van zo een rotator [2]) wordt gegeven door de vergelijking: $E_n = \frac{n(n+1)h^2}{8\pi^2 I}$ waarin I het traagheidsmoment is om de betreffende as, hetgeen in het geval van twee identieke atomen gelijk is aan 2 mr^2 (r = halve afstand van de kernen, m hun massa), terwijl n het rotatie quantum-getal voorstelt. De fractie der moleculen roterend in de quantumtoestand door n gekarakteriseerd, is evenredig met $e^{-\frac{E_n}{kT}}$. Voeren we de grootheid $\Theta = \frac{8\pi^2 Ik}{h^2}$ de karakteristieke temperatuur van de rotator in, dan ontstaat $e^{-\frac{\Theta}{T}n(n+1)}$. Wij kunnen nu zeggen, dat bij een temperatuur hoog in

[1]) I: Chem. Weekblad 32, 58 (1935).

[2]) Hierbij zien we af van complicaties tengevolge van de kernspin, welke bij waterstof aan het bestaan van ortho- en parawaterstof ten grondslag liggen. (Zie Bijl en van Heiningen, Chem. Weekblad 28, 359 (1931).

vergelijking met Θ vrijwel alle moleculen zullen roteren. Deze karakteristieke temperatuur is omgekeerd evenredig met het traagheidsmoment I; behalve voor waterstof en zijn verbindingen liggen deze karakteristieke temperaturen bij zeer lage waarden, bijv. voor H : 82°; O_2 : 2,06°; Cl_2 : 0,346°; J_2: 0,053°, zodat dus bij de in aanmerking komende temperaturen de moleculen in de gastoestand in het algemeen roteren.

Leggen we ons nu de vraag voor, of zo'n molecuul ook in de vaste toestand zal kunnen roteren, dan moet worden onderzocht, welke krachten zich hiertegen verzetten. In de gastoestand is het alleen de eigen traagheid, welke door de energie der warmtebeweging moet worden overwonnen; in de vaste toestand echter de tegenwerking van de naburige moleculen. De atomen in de vaste stof gedragen zich als dichtgestapelde, weinig samendrukbare bollen; een geringe vermindering van de onderlinge afstand hunner middelpunten gaat met het optreden van grote afstotende krachten gepaard, zoals blijkt uit de geringe samendrukbaarheid van de vaste stoffen, zodat een aanzienlijke energie nodig is om deze te overwinnen.

We kunnen nu een grafische voorstelling ontwerpen van het verloop van de potentiele energie van een twee-atomig molecuul in afhankelijkheid van de hoek waarover het molecuul uit zijn evenwichtspositie is gedraaid (fig. 1). Bij 180° ligt een evenwichts-

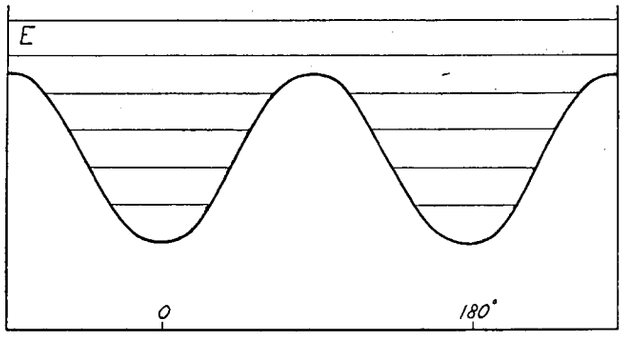

Fig. 1. Schematische voorstelling van het verloop van de potentiele energie van een tweeatomig molecuul in de vaste toestand als functie van de draaiingshoek.

stand, identiek met die bij 0°, daar beide atomen gelijk zijn, en verwisseling, dat is draaien over 180°, geen verschil zal maken. Bij zeer lage temperatuur zal het molecuul zich nauwkeurig in de minima bevinden. Bij hogere temperatuur voert het echter trillingen uit om deze stand, en bevindt zich op een der energieniveaux, in fig. 1 door horizontale lijnen aangegeven. In werkelijkheid zal er een verdeling bestaan der moleculen over de beschikbare niveaux; enkele bevinden zich op de laagste, eveneens enkele op de hoogste niveaux, het gros op een gemiddeld niveau. Hoe hoger de temperatuur, hoe hoger dit gemiddeld niveau ligt. De moleculen in de allerhoogste oscillatieniveaux bezitten een zo hoge potentiële energie, dat zij in staat zijn de energieberg te overschrijden, en dus een draaiing van 180° uit te voeren naar het volgende energiedal. Is dit aantal op de hoogste oscillatieniveaux groot, dan is de kans, dat dit gebeurt, ook aanzienlijk en krijgt men een rotatie. Deze is echter nog niet geheel eenparig, daar zich in de energiedalen gemiddeld meer moleculen bevinden dan op de toppen, wegens de bovengenoemde verdeling der moleculen over de verschillende niveaux; evenzo is voor ieder molecuul afzonderlijk de kans op verblijf in het dal en dus ook de verblijftijd aldaar groter.

Met toenemende temperatuur, dus toenemende gemiddelde energie, wordt de rotatie echter meer en meer eenparig. De moleculen bezetten dan hoofdzakelijk de rotatieniveaux, welke boven de potentiaalbergen gelegen zijn.

De hoogte van de potentiaalberg bepaalt hier de mogelijkheid van rotatie; de eigen traagheid speelt vrijwel geen rol meer. Verder is het natuurlijk de vraag of bij een temperatuur waar de gemiddelde oscillatie-energie zo hoog is, dat een aanzienlijk deel der moleculen zou roteren, de stof nog niet gesmolten is.

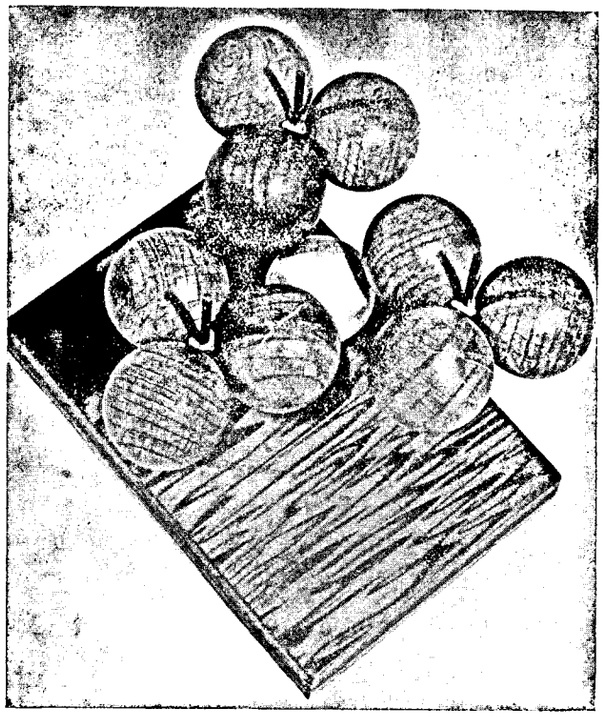

Fig. 2. Model van een gedeelte der kristalstructuur van $NaNO_3$.

In 1930 wees Pauling [3]) op de mogelijkheid van rotatie in de vaste toestand op grond van een beeld zoals hierboven geschetst. Alleen echter bij waterstof bestond toenmaals gegronde reden om rotatie van de moleculen der ortho-vorm [4]) ook in de vaste toestand aan te nemen, in verband met het verschil tussen de berekende entropie van de vaste stof en de experimenteel uit de dampdruk bepaalde waarde [5]). In vele andere stoffen meende Pauling, dat rotatie waarschijnlijk was, hetgeen, zoals we nog zullen zien, in vele gevallen ook nader is gebleken.

Zo vond Kracek [6]), dat natriumnitraat bij omstreeks 275° een abnormaal hoge uitzettingscoëfficiënt bezit, hetgeen wijst op een overgang, welke zich echter reeds vanaf 150° manifesteert, en in ieder geval grotendeels continu verloopt. Ook de soortelijke warmte vertoont een analoog verloop. Door

[3]) Phys. Rev. **36**, 430 (1930).
[4]) Zie noot 2.
[5]) Simon, Handb. Physik, (Geiger-Scheel) **10**, 387.
[6]) J. Am. Chem. Soc. **53**, 2609 (1931).

Kracek, Posjnak, en Hendricks [7]) werd $NaNO_3$ röntgenografisch onderzocht in dit gebied, en ook de röntgenogrammen bleken zich op karakteristieke wijze met de temperatuur te veranderen. Een verklaring te geven van deze wijzigingen was hun echter niet geheel gelukt, deze werd in 1932 door Bijvoet en schrijver [8]) dezes gegeven.

De kristalstructuur van $NaNO_3$ bij kamertemperatuur is gelijk aan die van kalkspaat, $CaCO_3$. Deze structuur is op te vatten als een gedeformeerde steenzoutstructuur met de NO_3-groep inplaats van het Cl-ion. De NO_3-groep zelf is regelmatig en geheel vlak. Deze groepen, in één vlak loodrecht op de hexagonale as, zijn alle gelijk gericht; in op elkaar volgende vlakken echter juist tegengesteld. De (rhomboëdrisch geïndiceerde) reflecties met gemengde indices, welke bij de NaCl-structuur geheel afwezig zijn, zijn uitsluitend afkomstig van de zuurstofatomen. Het bleek nu, dat de veranderingen in het röntgenogram van $NaNO_3$ in de eerste plaats juist deze „zuurstofreflecties" betroffen; boven 275° waren deze vrijwel geheel verdwenen. De mogelijkheid bestond, dat de NO_3-groepen bij hoge temperaturen roteerden om een as loodrecht op hun vlak. (De schematische fig. 1 der energieniveaux voor een twee-atomig molecuul moet in dit geval iets worden gewijzigd, daar de NO_3-groep drie evenwichtsstanden bezit, daar draaiing over 120° tot een identieke stand voert.) Berekening van de intensiteiten der reflecties, afkomstig van een structuur met eenparig roterende NO_3-groepen, leverde als resultaat, dat de waargenomen intensiteiten op volkomen bevredigende wijze met de zo berekende overeenstemden. Voor deze berekening zij naar de oorspronkelijke litteratuur verwezen. Andere mogelijkheden, in het bijzonder

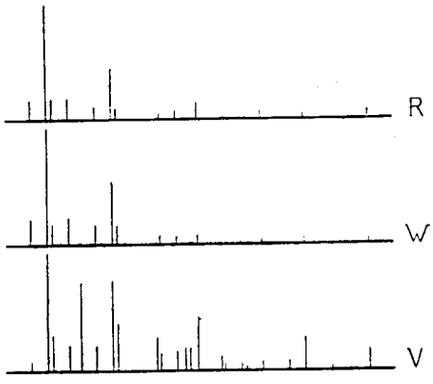

Fig. 3. Schema van de waargenomen intensiteiten (W) en de resp. voor roterende (R) en vaststaande groepen (V) berekende waarden.

een bol-symmetrische NO_3-groep, of alleen een zich parallel stellen der NO_3-groepen in opeenvolgende vlakken, zijn uitgesloten, daar deze niet in overeenstemming zijn met de waargenomen intensiteiten.

Op deze wijze was de rotatie der NO_3-groepen in $NaNO_3$ langs direct röntgenografische weg bewezen. Uit hetgeen hierboven is gezegd over de verdeling der moleculen over de beschikbare energieniveaux, volgt, dat ook, al ligt het grootste deel der groepen op de rotatieniveaux er toch steeds nog enkele, welke niet roteren, op de oscillatiniveaux aanwezig zullen zijn. Op deze wijze kan worden verklaard, dat Kracek c.s. op enkele opnamen boven 280° nog een zeer zwakke aanduiding van de aanwezigheid van de genoemde zuurstofreflecties vonden, welke bij volkomen eenparige rotatie geheel afwezig zouden moeten zijn (indien tenminste de temperatuur van het praeparaat homogeen was). Men kan dit ook aldus formuleren, dat het innerlijk evenwicht tussen roterende en niet roterende groepen, de beide pseudocomponenten van dit systeem volgens de theorie der allotropie van Smits, ook boven 275° niet geheel eenzijdig ligt, evenmin, als blijkens de continue verandering der physische eigenschappen van 150°—275°, dit bij lagere temperaturen het geval is aan de zijde van de niet-roterende groepen.

Welke krachten beletten de rotatie bij lagere temperatuur? Allereerst de electrostatische afstoting van de zuurstofatomen van de omringende NO_3-groepen. Door hun grootte belemmeren zij de rotatie echter niet, daar de kleinste afstand waarop de middelpunten van twee O-atomen van naburige groepen elkaar kunnen naderen 2,78 Å is, terwijl het dubbele van de ionstraal slechts 2,64 Å bedraagt. De Na-ionen belemmeren de rotatie echter wel (fig. 2). Bij lagere temperatuur is de kleinste afstand tussen Na- en O-ionen, welke bij rotatie zou optreden, gelijk 2,23 Å. Boven 275° is deze 2,28 Å, terwijl de som der stralen van Na- en O-ion 2,30 Å bedraagt.

Dat het werkelijk de Na-ionen zijn, welke de rotatie belemmeren, blijkt uit de metingen van de

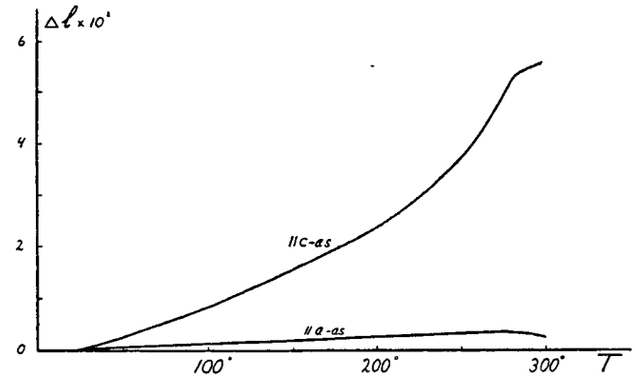

Fig. 4. Uitzettingscoëfficienten van $NaNO_3$ // c-as en ⊥ c-as (// a-as) en in een tussen de uitersten gelegen richting.

uitzettingen in de verschillende kristallografische richtingen [9]). In het 111-vlak (// a-as), het vlak der NO_3-groepen, is deze zeer gering, en in het geheel niet abnormaal (fig. 4). In de richting loodrecht hierop echter (// c-as), dus in de richting van de hexagonale as, heeft een buitengewoon sterke uitzetting plaats, zodat de afstand tussen Na- en NO_3-ion toeneemt, doch niet die tussen de NO_3-groepen onderling.

Waarin ligt nu de oorzaak dat de overgang over zo'n groot traject (150°—275°) is uitgestrekt en dat blijkens fig. 4 en het veranderen der röntgenogrammen in de aanvang slechts een geringe toeneming van het aantal roterende NO_3-groepen met toenemende temperatuur valt op te merken, welke echter boven 250° snel versterkt wordt, totdat bij 275° een eindtoestand met minstens 95 % eenparig

[7]) Ibid. **53**, 3339 (1931).
[8]) Ibid. **54**, 625 (1932).
[9]) Austin en Pierce, J. Am. Chem. Soc. **55**, 661 (1933).

roterende groepen wordt bereikt? Daar tengevolge van de rotatie de afstand tussen Na-ionen en NO_3-groepen vergroot wordt, neemt met toenemend aantal roterende groepen de energie nodig om nog oscillerende groepen ook in rotatie te brengen af (d.w.z., dat in fig. 1 een nivellering optreedt, het hoogteverschil tussen berg en dal neemt af). Vandaar dat het aantal roterende groepen per graad temperatuurverhoging zo sterk toeneemt met stijgende temperatuur d.i. toenemend aantal reeds roterende groepen. Zou echter anderzijds de vermindering van de overgangsenergie in het bijzonder dicht in de nabijheid van een reeds roterende groep zeer sterk zijn, dan zou de omzetting van oscillerende in roterende groepen van deze ene groep uitgaan, en er dus een nieuwe phase ontstaan, daar de kans op rotatie van een groep te midden van nog stationnaire groepen dan zeer veel geringer zal zijn; in dit geval is echter de overgang niet continu maar discontinu, daar zoals boven beschreven een nieuwe phase wordt gevormd met grotendeels roterende groepen, naast de oude phase met vrijwel uitsluitend oscillerende groepen [10]). Ook combinatie van beide gevallen, d.w.z. een sterke homogene verschuiving van het innerlijk evenwicht tussen roterende en oscillerende groepen, gevolgd door een discontinue heterogene overgang is mogelijk [11]).

Dit voorbeeld van de rotatie van $NaNO_3$ is enigszins uitvoerig behandeld, daar dit tot op heden het best onderzochte geval is, en vrijwel bij geen andere stof het directe bewijs van rotatie door de overeenstemming van berekende en waargenomen intensiteiten is geleverd.

Behalve in $Na\ NO_3$ roteren de NO_3-groepen ook in andere nitraten, zoals in NH_4NO_3 (125° tot het smeltpunt bij 170°) en in KNO_3 boven 127.7° en misschien nog in andere nitraten bij hoge temperaturen [12]).

Bijzonder belangwekkend is ook, dat gebleken is, dat in verscheidene organische verbindingen der aliphatische reeks rotatie van de koolstofketens om hun lange as moet worden aangenomen.

Het röntgenografisch onderzoek der alkylammonium-haloiden door Hendricks [13]) had tot de ietwat verbijsterende slotsom geleid, dat in deze verbindingen, zoals n-amylammoniumcloride ($C_5H_{11}NH_3Cl$) de koolstofketen recht zou moeten zijn, in tegenstelling tot de zigzagketen, gegrond op het tetraedrische koolstofatoom-model. De koolstofketen in deze verbinding ligt namelijk op een viertallige symmetrie-as. Nemen we nu aan, dat de zigzagketen roteert om zijn eigen as, dan is de kristallografisch gevonden hoge symmetrie niet langer in tegenspraak met de overigens voldoende gefundeerde onderstelling van een zigzagketen in aliphatische verbindingen. Het is gebleken, dat bij lagere temperaturen, beneden kamertemperatuur, modificaties optreden met lagere symmetrie en waarin de keten dan niet meer roteert [14]).

Bij zeer vele normale paraffinen, $C_{21}H_{44}$ tot $C_{34}H_{70}$ doet zich hetzelfde verschijnsel voor [15]). Enkele graden beneden het smeltpunt vertonen deze een overgangspunt, waarbij, zoals uit de röntgenografische onderzoekingen van Müller is gebleken, het gehele molecuul om zijn lange as draait. Bij de lagere parafinen treedt smelting op voordat de overgang in rotatie plaats heeft. Hetzelfde doet zich voor bij bijv. dodecylalcohol $C_{12}H_{25}OH$. [16])

Evenzo schijnt het plausibel, aan te nemen, dat in CH_4 en SiH_4 respectivelijk bij 20.4° K en 63.4° K overgang van oscillatie in rotatie plaats vindt overeenkomstig hetgeen boven omtrent orthowaterstof werd vermeld. Met zekerheid is echter alleen bekend, dat de soortelijke warmte en uitzettingscoëfficiënt zich abnormaal gedragen analoog aan hetgeen bij $Na\ NO_3$ is gevonden [17]). Bij CH_4 wordt deze hypothese nog ondersteund, doordat uit de metingen van Eucken [18]) is gebleken, dat in mengkristallen met argon, waarin de onderlinge wisselwerking der methaanmoleculen verminderd is tengevolge van de vergroting van de afstand, de moleculaire omzettingswarmte kleiner is dan in zuiver methaan.

Ook de overgangspunten, welke de meeste ammoniumzouten omstreeks —40° vertonen [19]) [20]), staan hoogstwaarschijnlijk met rotatie van de ammoniumgroep in verband. Röntgenografisch laat zich dit niet aantonen, wegens het geringe verstrooiend vermogen der waterstofatomen. Zeker is het echter, dat deze overgang bij NH_4Br en NH_4J met verdere wijzigingen in de kristalstructuur gepaard gaat [21]).

Het is mogelijk om meer direct tot rotatie van groepen of moleculen te besluiten, indien het roterende complex een dipool draagt. Denken we weer aan ons schema voor een tweeatomig molecuul, (fig. 1) nu echter niet met twee gelijke kernen, doch met ongelijke atomen, zoals bijv. HBr, dat een sterke dipool bezit. Wat geschiedt er, wanneer we ter bepaling van de diëlectriciteitsconstante (D. K.) een wisselveld aanleggen aan de condensator met vast HBr?

Bij zeer lage temperatuur, wanneer de moleculen slechts weinig oscilleren, zal het veld de moleculen ook weinig kunnen beïnvloeden, de D.K. is laag, evenals bij een dipoolvrije stof; evenzo is bij hoge temperatuur, wanneer de dipolen roteren, de D.K. laag, daar een roterende dipool geen resulterend dipoolmoment meer bezit [22]). In het overgangsgebied, tussen oscillatie en rotatie, spreken de moleculen sterk aan op de wisselingen van het veld; de energie van het electrische veld zal een deel van de moleculen op de hoogste oscillatieniveaux mede kunnen slepen over de top van de energieberg. De dipolen richten zich dus ten dele in het veld, zodat een hoge D.K. wordt gevonden, evenals dit bij vloeistoffen met dipoolmoleculen het geval is. Een maximum in de temperatuurgang der D.K. wijst dus vrij zeker op dipoolrotatie. Bovendien zal in dit gebied de diëlectriciteitsconstante sterk afhangen van de

[10]) Ketelaar, Diss. Amsterdam, 1933. Zie ook Bijl, Physica **1**, 1125 (1934).
[11]) Smits, Physik. Z. **31**, 376 (1930).
[12]) J. Am. Chem. Soc. **54**, 2766 (1932); Phys. Rev. **40**, 1034 (1932).
[13]) Z. Krist. **74**, 29 (1930).
[14]) J. Chem. Phys. **1**, 95 (1933).
[15]) Proc. Roy. Soc. London **A 138**, 514 (1933).
[16]) Bernal, Nature **129**, 870 (1932).
[17]) Z. physik. Chem. **B 3**, 41 (1929; **B 23**, 213 (1933).
[18]) Physik. Z. **35**, 954 (1934).
[19]) Simon c.s., Ann. Physik **68**, 241, 263 (1922); Z. physik. Chem. **129**, 339 (1927). Ibid. **B 1**, 293 (1928); **B 8**, 255 (1930).
[20]) Smits en mej. Mac Gillavry, Z. physik. Chem. **166**, 97 (1933).
[21]) Ketelaar, Nature **134**, 250 (1934).
[22]) Debije, Polar Molecules, p. 153.

frequentie (anomale dispersie) want bij hogere frequenties zal het effect kleiner zijn, daar de dipolen dan niet mee kunnen komen met de snelle wisselingen van het veld, hetzelfde verschijnsel als zich in oplossingen, in verband met de aldaar geringere „wrijving", pas bij zeer hoge frequenties voordoet.

In HBr (smp. —86°), (hetzelfde doet zich ook voor bij HCl en HJ), vindt men bij —184° een uitgesproken maximum in de D.K.[23]), zonder dat de structuur zich overigens wijzigt. Ook hier is tengevolge van het geringe verstrooiend vermogen van de waterstofatomen deze rotatie röntgenografisch niet aan te tonen.

De hoge diëlectriciteitsconstante van ijs tot —20° bij frequenties 300—500 moet worden toegeschreven aan de grote bewegelijkheid van de dipool[24]). De D.K. heeft bij de genoemde frequenties nog vrijwel de waarde van die in vloeibaar water. Bij hoge frequenties (60.000 trill./sec.) bezit de D.K. slechts een waarde van 3.0 evenals bij lagere frequentie bij temperaturen beneden —70°. De watermoleculen bezitten dus dicht onder het smeltpunt nog bijkans dezelfde bewegelijkheid als in de vloeistof. Daar het watermolecule in afmetingen zeer weinig van de bolvorm afwijkt, (de zeer kleine waterstofionen liggen waarschijnlijk zelfs binnen de electronenwolk van het zuurstofion) vertoont de uitzettingscoëfficiënt van ijs geen anomaal gedrag zooals bij Na NO_3 e.a. Een zelfde verschijnsel als ijs vertonen ook een aantal hydraten[25]) hetgeen erop wijst, dat ook daarin oriëntatie van dipolen plaats vindt. Dit is vooral het geval indien het kristalwater betrekkelijk los gebonden is. Zo vertoont $MgSO_4.7H_2O$ het wel, het 5 aq. echter niet, zodat blijkbaar 2 watermoleculen op een afwijkende wijze gebonden zijn.

Zeer merkwaardig zijn de piezo-electrische en diëlectrische eigenschappen van Seignettezout, in de Engelse litteratuur Rochellezout genoemd[26]). Tussen —16° en 24° is het Seignettezout een electrisch analogon van de magnetische eigenschappen van ijzer. Evenals ijzer permanent kan worden gemagnetiseerd, is dit bij Seignettezout het geval met de electrische polarisatie. Hoogstwaarschijnlijk is ook hier de oorzaak gelegen in de overgang van oscillatie in rotatie van de watermoleculen van deze stof. De diëlectriciteitsconstante bereikt een maximale waarde van niet minder dan 10^3 à 10^4 bij een frequentie van 30, terwijl ook sterke dispersie aanwezig is. In onderscheid met de meeste stoffen blijven de dipolen hier over grote gebieden gelijk gericht ook zonder uitwendig veld, evenals dit bij ijzer, in tegenstelling tot normale paramagnetische verbindingen, het geval is met de atomen, welke als elementairmagneetjes fungeren. Deze permanente „electrisatie" verdwijnt bij het electrische analogon van het ferro-magnetisch Curiepunt. (23, 75°).

De piezo-electrische modulus verandert met de temperatuur analoog aan de D.K. Deze merkwaardige eigenschappen zijn beperkt tot één kristallografische richting, die in de andere gedragen zich normaal (vgl: uitzettingscoëfficiënt Na NO_3, fig. 4).

Translatie.

Dat de atomen in de vaste toestand ook bij kamertemperatuur niet onverbrekelijk aan hun vaste roosterposities gebonden zijn, blijkt uit de diffusieverschijnselen. In de meeste gevallen, dat deze merkbaar zijn, is de snelheid echter buitengewoon gering.

De diffusie in kristallen, opgebouwd uit ionen, welke ten nauwste samenhangt met de electrische geleiding, zal in verband daarmee, afzonderlijk worden besproken.

Er bestaat echter een groep stoffen, waartoe de zeolieten, ultramarijnen, en permutieten, behoren, waar de diffusie van water en sommige ionen met aanzienlijke snelheid plaats vindt. Deze silicaten zijn niet alleen wegens deze eigenschap van theoretisch interesse, maar zij zijn ook van het grootste praktisch belang door de uiterst belangrijke taak, welke zij in de akkerbodem vervullen. De permutieten zijn kunstmatig verkregen silicaten van dezelfde samenstelling als de natuurlijke zeolieten, doch met minder volkomen uitgegroeide kristallen, hetgeen de diffusiesnelheid nog verhoogt. De ultramarijnen behoren eveneens tot dezelfde groep van aluminiumsilicaten.

De zeolieten bevatten in natuurlijke toestand 10 tot 20 % water. Bij verhitting wordt dit water continu afgestaan in tegenstelling tot normale hydraten, waarbij dit geschiedt via bepaalde lagere hydraten met een vaste stoecheometrische verhouding tussen water en anhydrisch zout. Bij afkoeling wordt het water weer opgenomen, eveneens geheel continu. Deze reversibele wateropneming is reeds veelvuldig onderzocht. De ontwaterde zeolieten kunnen behalve water ook andere stoffen opnemen, bijv. in toenemende mate H_2, Ar, O_2, N_2, CO, CH_4, C_2H_4, CO_2, NH_3, welke volgorde ook ongeveer die van de vluchtigheid (kritische punten) is[27]); verder ook kwik en organische verbindingen, als methyl- en aethylalcohol, mierenzuur en azijnzuur, niet echter o.a. aceton, butylalcohol en benzol[28]). In het algemeen worden dus alleen stoffen met niet te grote moleculen opgenomen.

Door de ontwikkeling van de röntgenanalyse der silicaten zijn wij in staat, van dit merkwaardig gedrag rekenschap te geven op grond van de kristalstructuur van deze stoffen.

Door Bijvoet en Nieuwenkamp[29]) is voor kort een overzicht gegeven over de structuur der silicaten en de indeling dezer stoffen in vier families. Tot de D-familie behoren die silicaten, waar iedere tetraeder, gevormd door Si (ten deele Al) omringd door vier zuurstofatomen, ieder van de O-atomen op de hoekpunten deelt met de naburige tetraeder. Op deze wijze ontstaat een luchtig gebouwd, driedimensionaal netwerk, van met de hoekpunten samenhangende

[23]) Smyth en Hitchcock, J. Am. Chem. Soc. **55**, 1830 (1933).

[24]) Clusius, Z. Elektrochem. **39** 598 (1932); Smyth en Hitchcock, J. Am. Chem. Soc. **54**, 4631 (1932); Errera, J. phys. radium (6) **5**, 304 (1924); Debije, loc. cit. Chapter V; Bernal en Fowler, J. Chem. Phys. **1**, 515 (1933).

[25]) Errera, Physik. Z. **34**, 368 (1933); Compt. rend. **197** 480 (1933); Trans. Faraday Soc. **30**, 687 (1934).

[26]) Valasek, Phys. Rev. **46**, 450 (1934); Kobeko en Kurtschatow Z. Physik **66**, 192 (1930); Phys. Z. Sowjetunion **1**, 382 (1932); Ibid. **3**, 321 (1932); Schulwas-Sorokin, Z. Physik **73**, 700 (1932), **77**, 541 (1932); Phys. Rev. **47**, 166 (1935); Müller, Phys. Rev. **47**, 175 (1935); Errera, Physik. Z. **32**, 369 (1931); Cady, Phys. Rev. **33**, 278 (1929); Staub, Helv. Phys. Acta **7**, 1, 480 (1934).

[27]) Seeliger, Physik. Z. **22**, 565 (1921).

[28]) Weigel en Steinhoff, Z. Krist. **61**, 125 (1924); Weigel Ber. Ges. Naturw. Marburg 1919, 48.

[29]) Chem. Weekblad **31**, 740 (1934). Zie ook Schiebold, Erg. exact. Naturwissenschaften **11**, 352 (1932) en **12**, 219 (1933).

tetraeders. De verhouding (Si, Al) tot O is als 1 : 2, het grondtype is dus SiO_2.

Uitgaande van het grondtype, dat electroneutraal is, zal vervanging van een deel van het vierwaardig Si door driewaardig Al gepaard moeten gaan met inbouw van kationen, ter compensatie van de negatieve lading van het netwerk. Daar dit laatste een ijle bouw vertoont, is dit mogelijk. Ook de samenstelling der kationen is niet constant, deze kan gewijzigd worden door uitwisseling tegen vreemde ionen, uit een waterige oplossing dier ionen (Basenaustausch). Letten wij nu op dit netwerk van tetraeders, dan kan dit nog op verschillende wijze gebouwd zijn. De tetraeders groeperen zich weer tot ringen van telkens vier (Si, Al) O_4-groepen, welke ringen weer tot ketens aaneengereid zijn, terwijl de onder-

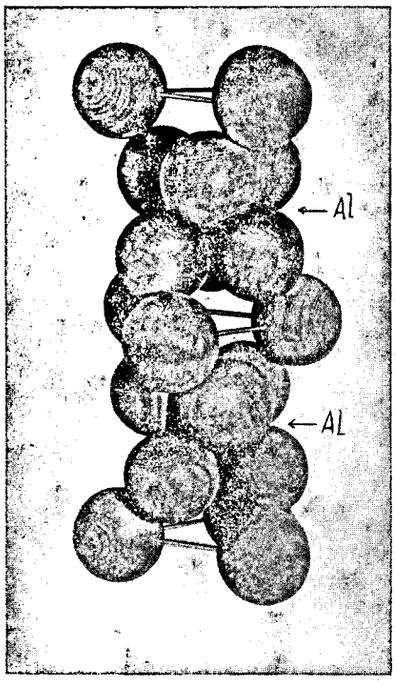

Fig. 5. Model der structuur van AlF_3 met de de grote holten, waarin eventueel watermoleculen aanwezig kunnen zijn. De Al-ionen zijn onzichtbaar

ling door gemeenschappelijke zuurstofatomen verbonden ketens het driedimensionale netwerk dezer silicaten vormen, zodat aanzienlijke vrije ruimten ontstaan. Deze holten kunnen rondom afgesloten zijn, zoals bij de veldspaten, of er zijn doorlopende kanalen in de structuur aanwezig, hetgeen bij de zeolieten enz. het geval is [30]). Hier zien we de oorzaak van de merkwaardige reversibele waterbinding, en van de ionenuitwisseling, bij de zeolieten, zulks in tegenstelling tot de veldspaten. De kanalen n.l. bevatten de watermoleculen, terwijl de gemakkelijk uitwisselbare kationen zich eveneens in deze kanalen of in de wand ervan bevinden. Bovendien is het netwerk der zeolieten ook zonder de watermoleculen stabiel, in tegenstelling tot de meeste ander hydraten, waar bij onttrekking van het water ook de gehele structuur instabiel wordt.

Bij de verklaring van de waterbinding in de zeolieten moeten beide omstandigheden: open kanalen en stabiliteit van het netwerk in aanmerking worden genomen. Belangwekkend is het, de waterbinding in de zeolieten te vergelijken met die in AlF_3 waar alleen de twede factor aanwezig is [31]). De structuur van AlF_3 bestaat uit een netwerk van fluorionen, waarbij elk Al-ion door 6 fluorionen is omringd. In deze structuur zijn per elementaircel, welke twee moleculen AlF_3 bevat, twee holten aanwezig, die echter niet gelijkwaardig zijn. Deze holten zijn rondom geheel afgesloten. Behalve het watervrije AlF_3 bestaan nu ook de hydraten $AlF_3.\frac{1}{2}H_2O$ en $AlF_3.H_2O$. Gebleken is, dat deze dezelfde structuur hebben als AlF_3 zelf; in het $AlF_3.\frac{1}{2}$ aq. is één der twee holten bezet door een watermolecule, in AlF_3. aq. beide. Men ziet: de kristallografische ongelijkwaardigheid der beide holten uit zich in het bestaan van deze twee hydraten. Bij verhitting geeft het $AlF_3.H_2O$ pas bij 240° een half mol. H_2O af, terwijl het laatste molecuul water per elementaircel pas bij gloeien wordt losgelaten. Omgekeerd is het echter, voor zoover bekend, onmogelijk om het watervrije AlF_3 weer H_2O te laten opnemen, immers de holten zijn afgesloten.

De litteratuur [32]) over de opneming van water en andere stoffen door de zeolieten is zeer uitgebreid; in de onder aangehaalde verhandelingen treft men enkele van de belangrijkste bijdragen op dit gebied aan, welke ten dele uitvoerige verdere litteratuurverwijzingen bevatten.

Het is mijn bedoeling, in dit bestek alleen enkele merkwaardige uitkomsten nader te beschouwen.

Het continue karakter van de wateropneming had reeds lang voor het röntgenonderzoek tot de onderstelling geleid, dat dit water niet als in normale hydraten „chemisch gebonden", maar min of meer vrij aanwezig zou zijn. Het röntgenonderzoek heeft, zooals reeds vermeld, geleerd, dat in het rooster van deze stoffen doorlopende kanalen voorkomen, waarin zich de watermoleculen bevinden. Bezetten deze moleculen nu vaste gedefinieerde plaatsen, of „vagabonderen" zij door de beschikbare ruimte?

Het röntgenogram van de waterhoudende en ontwaterde zeolieten is identiek, hetgeen zou wijzen op een ongeordende verdeling van de watermoleculen. Bijzonder scherp meende men deze conclusie te kunnen trekken in de gevallen waarin het water vervangen was door een stof met groter verstrooiend vermogen, bijv. kwik. Het röntgenogram van ontwaterd chabaziet $Ca[Al_2Si_4O_{12}]$ en van dezelfde stof met kwik verzadigd, (tot 16 % Hg) is identiek [33]). Hoewel dus het verstrooiend vermogen van Hg verre dat van één der andere atoomsoorten overtreft, treden er toch geen reflecties op, welke op een regelmatige rangschikking van de Hg-atomen wijzen. Bij de interpretatie moet er echter rekening mee gehouden worden, dat terwijl per eenheid tot 6 moleculen H_2O kunnen worden opgenomen, in deze proef

[30]) Taylor, Z. Krist. 74, 1 (1930); Ibid. 84, 373 (1933); 85, 425 (1933); 86, 53 (1933).

[31]) Ketelaar, Z. Krist. 85, 119 (1933); Diss. Amsterdam 1933.

[32]) Scheumann, Sitz. Ber. Sächs. Akad. Wiss. Math. phys. Klasse 73, 3 (1921); Hüttig, Fortschr. Chem. 18, Nr. 1 (1924); Eitel, Physikalische Chemie der Silikate, Leipzig 1929; Schmidt, Z. physik. Chem. 133, 263 (1928); Evans, Proc. Roy. Soc. London A 134, 97 (1931); Rabinowitsch, Z. physik. Chem. B 16, 43 (1932); Hey en Bannister, Min. Magaz. 22, 422 (1930); 23, 51, 243 (1932); Seeliger, loc. cit.; Weigel, loc. cit.; Taylor, Proc. Roy. Soc. London A 145, 80 (1934).

[33]) Lengvel, Z. Physik 77, 133 (1932).

slechts ongeveer ½ atoom Hg is opgenomen, zodat alleen bewezen is, dat de Hg-atomen ordeloos over de plaatsen der wateratomen verdeeld zijn, want het totaal verstrooiend vermogen van de hoeveelheden H_2O en Hg is gelijk. Hoogstwaarschijnlijk zal moeten worden aangenomen, dat toch de watermoleculen wel degelijk bepaalde plaatsen in het rooster innemen, doch dat blijkens de gemakkelijke verwijdering een aanmerkelijke „Fehlordnung" (zie 1) bestaat. Indien het watergehalte minder bedraagt dan de maximale waarde, kunnen de watermoleculen eventueel regelloos over de beschikbare plaatsen verdeeld zijn. De zeolieten staan, wat betreft de aard der waterbinding tussen de vaste adsorbentia als kool, silicagel enz., en de gedefinieerde hydraten in, doch sluiten zich in het algemeen aan bij de eerstgenoemde. De hoeveelheid, welke door deze anorganische sponzen kan worden gebonden, is zeer aanzienlijk, bijv. door chabaziet 22 %.

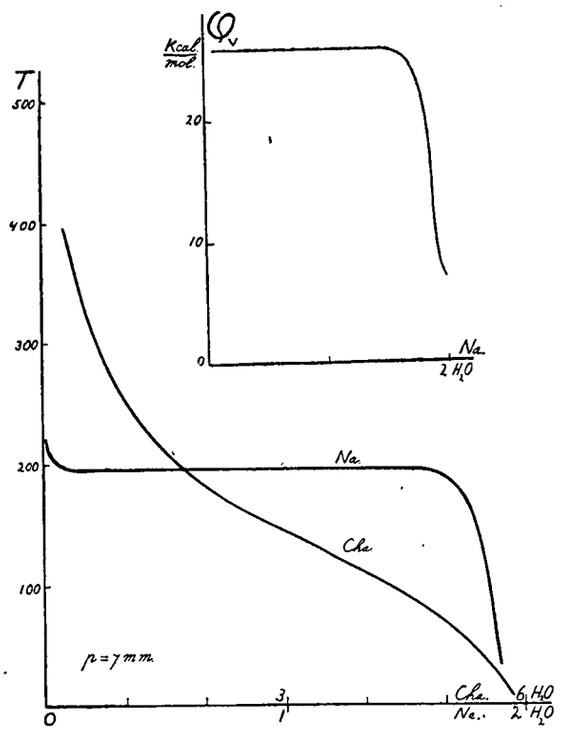

Fig. 6. Isobaren van natroliet en chabaziet. Verdampingswarmte van natroliet.

Langs gedeeltelijk theoretische, gedeeltelijk empirische weg, heeft men getracht, de isotherme en isobare wateropneming in formule te brengen.

Hüttig en zijn medewerkers [34]) en ook Gruner [35]) hebben gepoogd, de wateropneming te verklaren door de waterhoudende zeoliet als een zoutoplossing te beschouwen. De wet van Raoult levert in de door hen gekozen vorm hiervoor $\ln \frac{p_o}{p} = \frac{n_z}{n_o}$ p_o = druk zuiver water, p = id. van de „oplossing", n_z = aantal molen opgeloste stof, n_0 dat van het oplosmiddel). Rekening houdende met eventuele associatie of dissociatie, komt Hüttig tot de formule: $\ln \frac{p_o}{p} = \frac{k}{n}$ waarin n dan het aantal grammoleculen water per grammolecule vaste stof voorstelt. Indien een deel van het water niet als osmotisch water aanwezig is, doch „chemisch" gebonden, dan moet worden genomen het aantal grammoleculen vrij water. Behalve bij sommige metaaloxyden (het hydroxyde-water) is dit aantal van te voren niet aan te geven, en wordt dus slechts een twede willekeurige constante hiermee ingevoerd. Deze wijze van behandeling geeft aanleiding tot critiek. In de eerste plaats is de bovengenoemde vorm van de formule van Raoult misleidend, want, wanneer men uitgaat van de voor ideale oplossingen geldende vergelijking

$$\ln \frac{p_o}{p} = -\ln x_o \left(\text{of } \frac{p_o}{p} = \frac{1}{x_o}\right)$$

en dan voor verdunde oplossingen het twede lid vereenvoudigt tot $\frac{n_z}{n_o}$ dan geldt met dezelfde benadering voor het eerste lid, dat dit gelijk is aan

$$\frac{p_o - p}{p_o} = \frac{\Delta p}{p_o}, \text{ dus } \frac{\Delta p}{p_o} = \frac{n_z}{n_o}$$

Een toepassing van de formule van Hüttig buiten het gebied waarin de benadering voor $n_z \ll n_o$ geldt, is foutief en dit geschiedt zeker bij toepassing tot verlagingen van 95 %, waar dus p nog slechts 5 % van de waterdampdruk p_0 bij die temperatuur uitmaakt. Bij kleine dampdrukverlagingen zal de formule van Hüttig geldig zijn, indien tenminste de zeolieten werkelijk als een ideale zoutoplossing mogen worden beschouwd, doch dan is deze identiek met de gewone formule $\frac{\Delta p}{p_o} = \frac{n_z}{n_o}$. Indien experimenteel toch overeenstemming wordt gevonden voor delen van isothermen of isobaren, dan moet de formule niet anders dan als zuiver empirisch worden beschouwd.

Door andere onderzoekers is de vergelijking van Langmuir voor de adsorptieisotherme toegepast [36]). Deze luidt: $x = \frac{kbp}{1 + bp}$ (x = hoeveelheid geadsorbeerde stof per gram adsorbens, b en k zijn constanten), tot welke algemene vorm ook zeer vele andere langs verschillende wegen afgeleide formules zijn terug te voeren [37]).

Deze formule geldt voor een uniform oppervlak, dus met constante adsorptie-energie; bij groter geadsorbeerde hoeveelheden zal echter ook in dit ideale geval tengevolge van de onderlinge beïnvloeding der geadsorbeerde atomen, de adsorptie-energie zich wijzigen, terwijl eveneens de grootte van de atomen een rol gaat spelen, doordat de werkingssferen over elkaar vallen. De constanten k en b zijn dan niet langer onafhankelijk van de bezetting x. In sommige gevallen, zoals bij de adsorptie van H_2 en N_2 aan chabaziet bij lagere temperaturen, gelukt het de experimenteel gevonden isothermen bevredigend door de formule van Langmuir weer te geven, tenminste indien er rekening wordt gehouden met de verandering van k en b. Uit de metingen van Simon [38]) over

[34]) Hüttig, loc. cit.; Kolloid.-Z. 58, 44 (1932). (Overzicht Waterbinding).

[35]) Z. anorg. allgem. Chem. 221, 142 (1934).

[36]) Rabinowitsch, loc. cit.

[37]) Rideal, Surface Chemistry, pg. 194 v.v., ook Eucken, Z. Elektrochem. 28, 16 (1922).

[38]) Z. physik. Chem. 132, 456 (1928); Z. Elektrochem. 34, 528 (1928).

de adsorptie van argon, eveneens aan chabaziet, blijkt echter, dat de isothermen waarschijnlijk uit een aantal stukken bestaan, hetgeen zou wijzen op verschillende geaardheid der adsorberende centra [39]), welke achtereenvolgens door argon-atomen bezet worden.

Er zijn echter andere gevallen, waarbij het uitgesloten is, de gevonden isothermen met de formule van Langmuir te verklaren, bijv. de wateropneming door natroliet $Na_2[Al_2Si_3O_{10}]_2H_2O$, welke door Hey en Bannister [40]) zeer nauwkeurig is onderzocht (zie fig. 6). Bij een gehalte van 0.1 tot 0.6 mol. H_2O

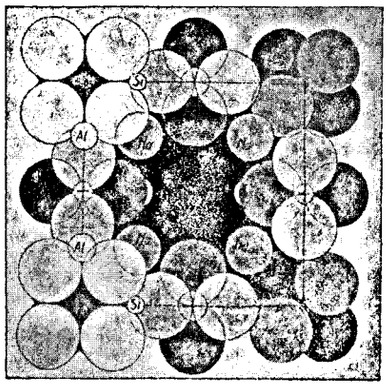

Fig. 7. Model der structuur van ultramarijn volgens F. M. Jaeger.

blijft de temperatuur langs een isobaar vrijwel constant, zodat men ogenschijnlijk aan een monovariant systeem, bestaande uit twee vaste coëxisterende phasen (hydraat + anhydriet) en gasphase zou denken. Het is evenwel uit het optisch en röntgenografisch onderzoek gebleken, dat steeds slechts één homogene vaste phase aanwezig is. Hieronder zal dit tot nu toe nog onverklaarbare verloop op grond van de kristalstructuur worden geanalyseerd. Hoewel de verdampingswarmte onafhankelijk blijkt te zijn van het watergehalte, is toch de formule van Langmuir niet geldig. Bij de kinetische afleiding van deze formule wordt verondersteld, dat de kans op adsorptie evenredig is met het onbezette deel van het oppervlak, de verdamping met het bezette gedeelte. Uit het gedrag van natroliet volgt, dat de verdamping en condensatie hier niet meer evenredig zijn, resp. met de bezette en onbezette fractie van het oppervlak. Op welke wijze laat zich het falen van de formule van Langmuir nu interpreteren?

Het verloop van de isothermen (en van de isobaren) maakt de indruk, alsof het water zich als een zuivere phase, echter met een lagere dampdruk dan normaal vloeibaar water, in het natroliet bevindt. In natroliet is ieder watermolecule tetraedrisch omringd door twee Na-ionen en twee O-ionen [41]), hetgeen waarschijnlijk kan worden geacht in verband met de tetraedrische ladingsverdeling in het watermolecule [42]). Deze omringing kan slechts op één wijze zo geschieden, en alle watermoleculen zijn dus, ook blijkens de constante verdampingswarmte, identiek gebonden. Bovendien is in tegenstelling tot de adsorptie volgens Langmuir ook de vrije energie onafhankelijk van de bezetting, zoals volgt uit de constante druk.

De onafhankelijkheid van de entropiegrootheden, verzameld in de dampdrukconstante, bewijst, dat in gedeeltelijk gedehydrateerd natroliet de watermoleculen niet de gehele vrije ruimte te hunner beschikking hebben, doch in een groep bijeen blijven. Deze groepsvorming leidt echter niet tot phasenvorming, doch blijft tot submicroscopische dimensies beperkt. Men zal zich dus moeten voorstellen, dat de watermoleculen in groepjes van ten hoogste 10^3 mol. in de kanalen bijeen zijn. De dampdruk is dan onafhankelijk van de dehydratatiegraad, afgezien van de extreme gevallen van verzadiging en bijna volkomen ontwatering. De verdampings- en condensatiesnelheid zijn nu beide slechts afhankelijk van het vrije „oppervlak" damp-vloeistof, evenals bij een normale phase. (De groepen watermoleculen laten zich wegens hun geordende bouw, beter met een „ijs"- dan met een „water"-phase vergelijken.)

Vertoont de isotherm of isobaar niet zo'n vrijwel recht stuk, dan volgt daaruit, indien tenminste de roosterplaatsen blijkens de constante verdampingswarmte alle gelijkwaardig zijn, dat de beschikbare ruimte zich wijzigt met de dehydratatie. In het extreme geval van een gelijkmatige verdeling, wijzigt de dampdruk zich volgens de formule van Langmuir.

Al naarmate geen groepsvorming dan wel uitgesproken groepsvorming in macroscopische dimensies plaats vindt, is de transformatie geheel continu volgens de adsorptie-isotherm, dan wel discontinu, onder nieuwe phasevorming. Hiertussen zijn alle overgangen mogelijk en bij de zeolieten ook werkelijk gevonden.

Deze beschouwingen over de ontwatering van de zeolieten sluiten zich geheel aan bij de bovenstaande discussie der oorzaak van continuïteit of discontinuïteit van de overgang in $NaNO_3$ tengevolge van de overgang in rotatie der NO_3-groep. Er zij nog op gewezen, dat deze transformaties der zeolieten, evenals de overgang bij $NaNO_3$, enz. tot de monomorphe overgangen behoren, onder welke term ik die overgangen en transformaties heb willen samenvatten [43]), waarbij de kristalstructuur in wezen ongewijzigd blijft. Het is juist bij deze monomorphe overgangen, dat afwijkingen van het normale gedrag van heterogene overgangen optreden, daar de eerstgenoemde geheel homogeen kunnen verlopen, dus zonder het optreden van nieuwe phasen gepaard kunnen gaan.

De ultramarijnen $Na_3[Al_3Si_3O_{12}] . NaS_x$ en de daarmee in verband staande mineralen, als noseaan $Na_3[Al_3Si_3O_{12}] . NaSO_4$, hauyn, met $CaSO_4$ en sodaliet met NaCl, bevatten behalve het $(Si, Al)O_2$-netwerk nog andere anionen i.b. het polysulfide-ion, SO_4'', Cl' ook CO_3''. Ook hier zijn aanzienlijke holten en kanalen in de structuur aanwezig, waarin zich de kationen en vreemde anionen bevinden. Ook hier moet de mogelijkheid van „vagabonderende" bestanddelen onder de ogen worden gezien, doch ook hier is het de vraag, of deze bestanddelen wel geheel

[39]) Over discontinuiteiten in adsorptieisothermen: Taylor, Trans. Faraday Soc. **28**, 131 (1932); Allmand c.s.; Ibid. **28**, 218 (1932).

[40]) loc. cit.

[41]) Taylor, loc. cit.

[42]) Bernal en Fowler, Trans. Faraday Soc. **29**, 1070 (1933); J. Chem. Phys. **1**, 515 (1933).

[43]) Monomorphe overgangen in de kristalstructuren van zilverkwikjodide, aluminiumfluoride en natriumnitraat. Diss. Amsterdam, 1933.

vrij zijn, zoals Jaeger c.s.[44]) meenden te moeten aannemen, dan wel voorkeur voor bepaalde roosterpunten vertonen. In het geval van analciet $Na[AlSiO_4]H_2O$, waar Jaeger de watermoleculen als vagabonderend beschouwde, is de door Taylor[45]) aangegeven structuur, waarbij de watermoleculen een vaste plaats hebben, doch de 16 Na-atomen per elementair-cel over een 24-tallige positie verdeeld zijn (dus een „averaged structure", zie I) waarschijnlijker, mede in verband met het feit, dat dan ieder watermolecuul tetraedisch omringd is, enerzijds door twee O-ionen, anderzijds door twee Na-ionen. Het is dan ook begrijpelijk, dat slechts $^2/_3$ van de Na-plaatsen bezet zijn, want meer Na-ionen zouden deze tetraedrische omringing weer verstoren. Ook in het aan de ultramarijnen nauw verwante sodaliet $Na_3[Al_3Si_3O_{12}] . NaCl$ neemt Pauling[46]) geen vagabonderende bestanddelen aan. Het is, juist nu verschillende „averaged structures" gevonden zijn, zeer lastig met zekerheid tot de aanwezigheid van vagabonderende bestanddelen te besluiten, daar het aantal a priori mogelijke verdelingen van de atomen over de met de symmetrie overeenkomende roosterpunten hierdoor sterk is uitgebreid. Het is echter plausibel aan te nemen, dat de atomen steeds een voorkeur tonen voor bepaalde energetisch gunstige posities (vid. de watermoleculen, welke zich bij voorkeur tetraedrisch wensen te omringen). Blijkens de gemakkelijke uitwisseling is het echter zeker, dat deze ionen een grote mate van translatorische bewegelijkheid behouden hebben.

In tegenstelling tot de zeolieten is het netwerk niet star, maar wordt in zijn vorm gehouden door de kationen en vreemde anionen, welke het vullen, evenals het net van een ballon. Zijn deze klein, dan schrompelt ook het netwerk in. De maximale waarde van de elementaircel 9.4 Å wordt bereikt bij het invoeren van grote kationen, als K, Rb en Cs. In hauyn en noseaan met de grote SO_4-groep, is deze afstand 9.15 Å, terwijl met Na^+ en Cl^- in sodaliet deze slechts 8.82 Å bedraagt, en in helviet, $Mn_3[Be_3Si_3O_{12}] . MnS$, deze in verband met het kleine Mn^{++}-ion slechts 8.25 Å bedraagt.

De ultramarijnen en zeolieten kunnen beide hun kationen uitwisselen. Over deze „Basenaustausch" zal ik slechts kort zijn, en o.a. verwijzen naar een zo juist verschenen artikel van Verwey[47, 48]). Het blijkt, dat ook hierbij de grootte der ionen een uiterst belangrijke rol speelt, zodat Cs^+ (1.65 Å) en Rb^+ (1.49 Å) meestal vrijwel niet worden opgenomen, daarentegen wel Ag^+ (1.13 Å) en Tl^+ (1.05 Å), en vele tweewaardige ionen.

Bij de isomorphe vervanging in de zeolieten doet zich nog een eigenaardig verschijnsel voor. Dat Na^+ door Ca^{2+} vervangen wordt, gelijktijdig met Si^{4+} door Al^{3+}, is een bij alle klassen van silicaten voorkomend verschijnsel. Bij de zeolieten komt ook de vervanging Ca^{2+} door $2\,Na^+$ voor, waarbij dus het aantal deeltjes toeneemt. Deze vroeger wel ontkende vervanging is door Hey en Bannister[49]) echter duidelijk aangetoond, en wordt begrijpelijk, daar in de kristalstructuur van dergelijke calciumzeolieten niet alle voor kationen beschikbare plaatsen bezet zijn.

Samenvattend kan worden gezegd, dat de atomen in de vaste stof meer bewegingsvrijheid blijken te bezitten, dan vroeger werd verondersteld, en dat deze bewegelijkheid van een deel der atomen in het geheel niet tot verstoring van de bouw van het gehele kristal behoeft te leiden. Er blijken overgangen en transformaties mogelijk te zijn, waarbij het geraamte ongewijzigd blijft (monomorphe overgangen) ondanks de aanzienlijke wijzigingen, die hierbij plaats vinden.

Amsterdam, Lab. voor alg. en anorg. chemie,
Februari 1935.

[44]) Jaeger, Westenbrink en v. Melle, Proc. Acad. Sci. Amsterdam **30**, 250, 479, 885 (1927); Jaeger, Trans. Faraday Soc. **25**, 320 (1929).
[45]) Z. Krist. **74**, 1 (1930).
[46]) Ibid. **74**, 213 (1930).
[47]) Chem. Weekblad **31**, 789 (1934).
[48]) Van der Meulen, Rec. trav. chim. **54**, 107 (1935).
[49]) loc. cit.

BOEKAANKONDIGINGEN.

669.001 (023)

H. Carpenter, Metals in the Service of Human Life and Industry. Research and Development Lecture 1933 of the „British Science Guild". Londen, 1934. 39 pp., 15 × 24 cm., 1/-.

Om te weten te komen, hoe een bepaald metaalalliage gefabriceerd wordt, of om de samenstelling van de nieuwste metaallegering op te sporen, is het noodzakelijk enige tijd te vertoeven in de al te droge atmosfeer van een octrooibureau of om een tijdlang te snuffelen in de dorre woestenij van het Chemische Zentralblatt, de Chemical Abstracts, enz.

Wanneer men echter eens een fascinerende luchtreis wil maken over dit uitgestrekte gebied, van de toevallige ontdekking der eerste metalen tot aan de uitvinding van de moderne metaalcombinaties als vrucht van onverpoosd zoeken, zonder daarbij door allerlei onverkwikkelijke details te worden opgehouden, dan is dit boekje uitermate geschikt. Daarbij bedraagt de passageprijs voor deze rondvlucht slechts 1 shilling, terwijl de belangstelling vanzelf komt.

W. M. Nijhof.

* * *

622 (058) (43)

Deutsches Bergbau-Jahrbuch, 1935. Herausgegeben vom Deutschen Braunkohlen-Industrie-Verein E.V., 26. Jahrgang, 1935. Wilhelm Knapp, Halle (Saale).

Dit boek bevat zeer volledige gegevens over de verschillende takken van mijnbouw in Duitschland, gerangschikt onder de hoofden: bruinkool, steenkool, kalizouten, minerale bronnen, ertsen, aardolie en asphalt. Bovendien bevat het allerlei over mijndirecties, staatstoezicht en verkooporganisaties.

W. van Tongeren.

* * *

662.74 (08)

Quelques aspects de la valorisation chimique du charbon, 1934, 193 pp., 71 fig., 16 × 24 cm, 15 belgas, toezending franco. Te verkrijgen bij N. Vanderborck, rue Léon Save 4, Mons. (Belg.)

„L'Association des Ingénieurs sortis de l'Université de Liége, Section de Mons, a organisé en 1933, en collaboration avec les Sections de Mons des Associations d'Ingénieurs des autres Universités de Belgique (Gand, Louvain, Mons), un cycle de conférences sur la Valorisation du Charbon."

In het bovengenoemde boek zijn deze voordrachten

samengebracht. De titels luiden: P. Ferrero, Introduction à la valorisation chimique du charbon; E. Mertens, La distillation de la houille à basse température; S. Perin, Le coke métallurgique; Ph. Borchardt, Sur la liquéfaction et la décomposition des mélanges gazeux en A. Miolati, La synthèse de l'ammoniaque par le procédé Casale.

Elk dezer verhandelingen is een waardevolle samenvatting van het behandelde onderwerp.

D. J. W. Kreulen.

* * *

523.51 + 532.52 (022)

F. Heide, Kleine Meteoritenkunde. J. Springer, Berlin, 1934, 116 pp., 12 × 19 cm, RM. 4.80.

Het werkje beoogt een voor leeken begrijpelijk overzicht te geven van de meteoren en wat daarmee samenhangt. Als eerste in de reeks worden de vallende sterren en vuurbollen besproken. Bereiken dergelijke vuurbollen den grond, dan spreekt men van meteoorsteenen. Voor deze bestaat veel belangstelling van de zijde der mineralogen en chemici, omdat het de eenige brokstukken materie zijn, die ons van buiten de aarde bereiken. De mineraloog ontdekt er geen nieuwe mineralen, de chemicus geen nieuwe elementen in. Interessant zijn de z.g.n. meteoorkraters, waarvan er thans een tiental bekend zijn. Het zijn plekken op het aardoppervlak waar reusachtige meteoren de aarde getroffen moeten hebben. In enkele gevallen bewijzen groote hoeveelheden meteoorijzer de juistheid van deze veronderstelling. Vele illustraties maken het boekje, voor belangstellenden op dit gebied, zeer lezenswaardig.

U. J. Rutgers.

* * *

541.18 (022)

Prof. Dr. H. Bechhold, Einführung in die Lehre von den Kolloiden, Band I. Dresden, Th. Steinkopff, 1934, 160 pp., 16 × 24 cm, RM. 9.—, gebonden RM. 10.—.

Een aantal inleidende voordrachten, gehouden op een cursus voor kolloidchemie te Frankfort a. M. in 1932, zijn hier gebundeld tot een aardig overzichtelijk geheel.

De rest der toen gehouden voordrachten (welke de meer praktische toepassingen behandelen) zal nog een tweede en misschien zelfs een derde deel vullen in deze serie.

Uit den aard der zaak kan van een boekje van 160 bladzijden druks geen volledigheid verwacht worden. De hoeveelheid formules is bijv. tot het uiterste minimum beperkt, wat voor vele practici wel een groot voordeel is en de leesbaarheid ongetwijfeld vergroot. Voor universitair gebruik zal het daardoor nu en dan wel eens te kort schieten.

De verschillende voordrachten sluiten zeer goed bij elkander aan en we zien dan ook met belangstelling, de volgende deelen tegemoet.

J. Lens.

* * *

541.18 (021)

A. W. Thomas, Colloid Chemistry, McGraw-Hill Publ. Comp. Ltd., London, 1934, 512 pp., 14 × 21 cm, geb. 24/-.

Dit deel van de „International Chemical Series" biedt een prettig leesbare samenvatting van het kolloid-chemisch feitenmateriaal en van de in deze tak van wetenschap gangbare opvattingen. Veel literatuur, niet alleen Amerikaanse, is er in verwerkt. Het biedt meer materiaal dan Kruyt's Colloids, echter veel minder dan Freundlich's Kapillarchemie; dit ter kenschetsing van de omvang. Het boek wil de kolloidchemie van uit het „kristalloide" gezichtspunt behandelen, hetgeen betekent, dat in navolging van Pauli e.a. de kolloiden als een bijzondere groep van elektrolyten worden opgevat; dit gezichtspunt is echter niet konsekwent volgehouden, waardoor het boek niet de eenzijdigheid van het boek van Pauli-Valkó gekregen heeft.

Overigens kan men zich afvragen, in hoeverre dit nieuwe boek bestaansrecht heeft naast de bestaande werken van dit type. De stofindeling wijkt niet van de konventionele af. Het werk bezit weinig persoonlijks, uitgezonderd de opvattingen van den schrijver over de bouw van de micellen (als poly-ol-komplexen; een weinig zeggend beeld). Theoretisch biedt het niet veel dat van waarde is; in 't bijzonder komt de ontwikkeling, die de laatste jaren op dit gebied heeft plaats gevonden, onvoldoende tot haar recht.

E. J. W. Verweij.

* * *

54 : 061.6 (100)

Inauguration de la maison de la chimie, XIVe Congrès de chimie industrielle. Chimie et Industrie, No. special, Octobre 1934.

In dit extra-nummer van „Chimie et Industrie" wordt het ontstaan beschreven van het „Maison de la Chimie", dat te Parijs in December 1934 is ingewijd. Over de inrichting van het gebouw, de toepassing van moderne architectuur, de installaties voor verwarming, de luchtverversching e.a. vindt men hier veel bijzonderheden. Vooral het hoofdstuk over het „Centre de documentation chimique", dat vroeger door de „Société de Chimie Industrielle" werd beheerd en hierheen overgeplaatst is, is interessant. Een kort verslag van het „Congrès de Chimie Industrielle" volgt, met korte referaten van de voordrachten; aan het slot vindt men een overzicht van de Fransche chemische industrie gedurende de laatste jaren.

J. J. Meinsma.

* * *

541.18 : 61 (022)

Medizinische Kolloidlehre, herausgeg. von Prof. Dr. L. Lichtwitz, Dr. Raph. Ed. Liesegang und Prof. Dr. Karl Spiro †. Lieferung 8—14 (Schlusslieferung), pp. 529—1084. Steinkopff, Dresden und Leipzig, 1934/1935, 18 × 26 cm, per Lief. RM. 5.—.

De voorgaande afleveringen werden besproken in Chem. Weekblad **30**, 246 (1933) en **31**, 149 (1934). Het deel „Medizin", het voornaamste, wordt voortgezet met artikelen van R. E. Liesegang (Nieren, Magen, Darm, Lunge und obere Luftwege, Nervensystem, Balneologie. Strahlentherapie), J. Tannenberg (Blutgefäsze), G. Boehm (Muskel), K. Hinsberg und Th. Wedekind (Leber und Galle, Milz), H. Reichel (Kleinste Lebewesen und Desinfektion), K. Scheer (Diätetik des Kindesalters), W. Heupke und H. Lampert (Diätetik der Erwachsenen), H. Süllmann (Medizinische Kosmetik), E. Starkenstein (Pharmakologie und Kolloidlehre) und H. Moser (Verbandstoffe). Voor den kolloid-chemicus is m.i. vooral de bijdrage van E. Starkenstein over „Pharmakologie und Kolloidlehre" belangwekkend.

De gedeelten III (Untersuchungsmethoden) en IV (Schlussworte) zijn geschreven door C. Lange (Wassermannsche und Goldreaktion), F. Hermann (Nierenfunktionsprüfung), K. Zeiger, (Histologische Technik), L. Lichtwitz (Innere Medizin), C. Häbler (Kolloidchemie und Chirurgie) und J. Voigt (Gynäkologie und Geburtshilfe).

Uit het thans complete, keurig uitgevoerde werk blijkt duidelijk, welke betekenis de ontwikkeling van de kolloidchemie voor physiologie, pathologie en therapie heeft.

J. Postma.

PERSONALIA, ENZ.

Te Frankfurt a. M. is in den ouderdom van 63 jaren overleden Dr. P. A. Driessen, oud-lid van den Leidschen Chemischen Kring.

* * *

Bij Kon. besluit van 30 Maart is aan Ir. W. L. Sluyterman van Loo, te Wassenaar, scheikundig ingenieur, verbonden aan de N.V. „De Bataafsche Petroleum-Maatschappij", verlof verleend tot het aannemen van zijn benoeming tot ridder in de Orde van het Legioen van Eer van Frankrijk.

* * *

Dr. J. C. Derksen, onlangs te Amsterdam gepromoveerd, vertrekt binnenkort voor eenige maanden naar de Vereenigde Staten, daartoe in staat gesteld door een toelage van de Nederlandsch-Amerikaansche Fundatie.

* * *

Bij Kon. besluit van 12 April is aan Dr. J. S. Meulenhoff, te 's-Gravenhage, op zijn verzoek, eervol ontslag verleend als lid en secretaris van de pharmacopee-commissie, met dankbetuiging voor de vele en belangrijke diensten, in die functie bewezen, is benoemd tot secretaris van de pharmacopee-commissie het lid van die commissie Dr. L. M. van den Berg, apotheker, lector aan de rijksuniversiteit te Groningen, en is benoemd tot lid van de pharmacopee-commissie Prof. Dr. D van Os, hoogleeraar aan de rijksuniversiteit te Groningen.

* * *

Bij beschikking van den Minister van Onderwijs, Kunsten en Wetenschappen, is aan den heer F. H. L. van Os, op zijn verzoek, eervol ontslag verleend als conservator bij de pharmacie aan de Universiteit te Utrecht en is als zoodanig tijdelijk benoemd Dr. H. C. Milius.

* * *

In de vergadering van 27 April van de Koninklijke Akademie van Wetenschappen te Amsterdam, heeft Prof. Dr. H. R. Kruyt gesproken over „Electrolytwerking op hydrophobe kolloiden".

* * *

Te Londen zal van 15 tot 20 Juli a.s. het zesde *International Congress for Scientific Management* plaats vinden. Inlichtingen verstrekt het Nederl. Instituut voor Efficiency, 's-Gravenhage, Willem Witsenplein 6.

* * *

Korrosionstagung 1935. De „Arbeitsgemeinschaft auf dem Gebiete des Korrosionsschutzes" (secretariaat: Verein deutscher Chemiker E. V., Berlin W 35, Potsdamerstrasse 103 A) zal een corrosie-vergadering op 18 en 19 November a.s. te Berlijn houden. Het onderwerp is: corrosie door water, ook door zeewater.

* * *

Internationaal congres voor technisch onderwijs. Als gevolg van een besluit van het Internationaal Congres voor Technisch Onderwijs te Parijs in 1930, werd aldaar opgericht het Bureau International de l'Enseignement Technique (B.I.E.T.), waarbij zich ook de Nederlandsche Regeering als lid heeft aangesloten.

De taak, welke het Bureau op zich heeft genomen, is leiding te geven en bemiddeling te verleenen bij het streven der naties naar uitbreiding en verbetering van de technische vakopleiding.

Als Nederlandsch steunpunt van het B.I.E.T. werd opgericht de *Nederlandsche Centrale voor de Vakopleiding*, waarvan het Secretariaat gevestigd is te Eindhoven (Kastanjelaan 1) en welke organisatie kortelings is overgegaan tot de uitgifte van een verslag over het onlangs in 1934 te Barcelona gehouden Internationaal Congres voor Technisch Onderwijs.

In dit verslag geeft men allereerst een kort overzicht van het verloop van het congres, waarna de verschillende resoluties worden behandeld, als resultaat van de volgende te voren aan de Leden voorgelegde 6 vraagpunten: 1. Rol van het technisch onderwijs. 2. Beroepsvoorlichting. 3. Leerlingstelsel. 4. Leerlingstelsel en werkloosheid. 5. Hooger personeel. 6. Het leerlingcontract.

Aan het eind van het verslag worden de van Nederlandsche zijde over al deze vraagpunten ingediende rapporten uitvoerig behandeld, waardoor het geheel een interessant boekwerkje is geworden en men zich een goed beeld kan vormen over de heerschende vraagstukken op gebied van de Vakopleiding.

Wil men dus met dit onderwerp nader kennismaken, dan zal men zich om toezending van het verslag moeten wenden tot het Secretariaat van de Nederlandsche Centrale voor de Vakopleiding, waar men tevens gaarne bereid is nadere inlichtingen over het lidmaatschap te verstrekken.

* * *

Van 22—27 Juni 1936 zal in de „Central Hall" Westminster, London, het "*Chemical Engineering Congress of the World Power Conference*" worden gehouden.

Het technisch programma voor dit congres omvat de volgende vijf punten: A. Projecten ten behoeve van de chemische industrie. B. Constructie van fabrieken voor de chemische industrie. C. Brandstof-, warmte- en algemeene problemen, die zich voordoen in de chemische industrie. D. Administratie en arbeidsorganisatie in de chemische industrie. E. Ontwikkelingsrichting der chemische industrie. F. Algemeene onderwerpen.

Een uitgebreid technisch programma is op aanvraag verkrijgbaar bij het Secretariaat der Vereeniging voor Congressen op Electrotechnisch en Aanverwant Gebied te Arnhem, Nachtegaalspad No. 1.

TER BESPREKING ONTVANGEN BOEKEN

(aanvragen te richten tot de redactie).

K. W. Geisler, Unsere Verbrauchsgüter und ihre Herstellung. VDI-Verlag, Berlin, 1935, 177 pp., 117 fig., RM. 3.90.

E. Sauer, Kolloidchemisches Praktikum. J. Springer, Berlin, 1935, 112 pp., RM. 4.50.

Mitteilungen der Textilforschungsanstalt Krefeld e.V., Band X, 1934, 52 pp.

K. Lindestrøm-Lang, A. H. Palmer and H. Holter, A microdetermination of chloride in tissues, Compt. rend. trav. Lab. Carlsberg Vol. 21, No. 1. Copenhague, 1935, 30 øre.

D. Hanson and E. J. Sandford, Some properties of tin containing small amounts of aluminium, manganese or bismuth. Techn. Publ. Int. Tin Res. and Developm. Council, Series A, No. 15, 16 pp., gratis.

C. E. Beynon and C. J. Leadbeater, A study of the yellow stain on tinplate. Techn. Publ. I. T. R. and D. C., Ser. D, No. 1, 11 pp., gratis.

F. Sedlacek, Auer von Welsbach, Blätter für Geschichte der Technik, 2. Heft. J. Springer, Wien, 1934, 85 pp., 30 fig., RM. 3.60.

D. de Loos, Handleiding bij de practische oefeningen in de scheikunde, 12e druk. W. J. Thieme & Cie, Zutphen, 1935, 63 pp., f 1.10.

E. Kahane, Remarques sur l'analyse indirecte. Act. scient. et ind., Hermann & Cie, Paris, 1934, 46 pp., fr. 12.—.

CORRESPONDENTIE, ENZ.

Overdrukjes. Men ontvangt *gratis* 25 overdrukjes van in het Chem. Weekblad opgenomen verhandelingen (30 van die, welke in het Recueil verschijnen). De kosten van een grooter aantal, een omslag, een ander formaat enz. zijn voor rekening van den schrijver.

* * *

Porto voor antwoord of doorzending. Hun, die met de Redactie correspondeeren, wordt verzocht een postzegel voor het antwoord of de doorzending van de vraag in te sluiten.

* * *

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

VRAAG EN AANBOD.

Correspondentie wordt over deze rubriek niet gevoerd: de Redactie zendt alleen brieven door, *waarvoor men porto insluite*).

Ter overneming aangeboden:

Chem. Weekblad 1930 en 1931 geb., 1932, 1933 en 1934 in afl.
Rec. trav. chim. 1930 t/m. 1933, in afl.
Chem. Weekblad 1930 t/m. 1934, in afl.

ERRATUM.

Op blz. 257, 2de kolom, regel 10, staat: staatsbedrijf, lees: tabaksbedrijf.