

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. A. Bloemen, Dr. G. de Bruin, Dr. C. A. Lobry de Bruyn, Dr. G. C. A. van Dorp
en Dr. J. W. Terwen (secretaris).

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. — Ledenlijst 1936. — Standaardgram. — Aanbieden betrekkingen, werk, subsidies, enz. — Gevraagde betrekkingen. — Dr. E. J. W. Verwey, De electrolytische dubbellaag van kolloiden, in het bijzonder van AgJ, metalen en kool. — Mej. Dr. L. de Brouckère, Over de adsorptie van electrolyten aan crystaloppervlakken. (Antwoord aan I. M. Kolthoff). — Dr. W. F. Hesselink, Het dieet der Sikhs. — Boek-aankondigingen. — Chemische kringen. — Personalialia, enz. — Ter bespreking ontvangen boeken. — Wij ontvingen. — Correspondentie, enz. — Volontairsplaatsen. — Vraag en aanbod. — Chemische termen.

MEDEDEELINGEN VAN HET ALGEMEEN BESTUUR DER NEDERLANDSCHE CHEMISCHE VEREENIGING.

Te 's-Gravenhage is in den ouderdom van 45 jaar overleden Ir. C. J. Vergeer, adviseur van de Rubber-Cultuur-Mij. „Amsterdam”, lid van de Ned. Chem. Vereeniging.

Veranderingen aan te brengen in de ledenlijst.

(Opgaven voor deze rubriek uitsluitend aan het Secretariaat te zenden).

- Blz. 40: Gils (Dr. G. E. van), Batavia-C., Java (N.O.-I.), Laboratorium v. Physiologische Chemie, Med. Hoogeschool.
„ „ Gilse-Milborn (Mevr. Ir. S. M. van), den Haag, Paul Gabrielstraat 156, ing. b.d. Associated Acoustics.
„ „ Goëij (Ir. H. J. A. de), Haarlem, Verspronckweg 62.
„ 44: Henkes (Ir. R. A.), Bussum, Mecklenburglaan 39.
„ 70: Scheygrond (Ir. B.), Oss (N. Br.), Molenstraat 47, scheik. b.d. N.V. „Organon”.
„ 75: Strating (Dr. J.), Groningen, Hamburgerstraat 34, scheik. b. Sikkens' Lakfabrieken N.V.

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

Blz. 76: Teunissen (Dr. P. H.), Leiden, Aloëlaan 37.

* * *

Het Secretariaat zal van 20 Augustus tot 1 September a.s. gesloten zijn. Daarna is het adres: den Haag, Willem Witsenplein 6.

Ledenlijst 1936.

Zoals de Voorzitter in de Huishoudelijke Vergadering van 16 April j.l. heeft medegedeeld, is de verschijning van de nieuwe ledenlijst vertraagd door drukke werkzaamheden op het secretariaat gedurende de eerste maanden van dit jaar. Er wordt thans met kracht aan de samenstelling van de nieuwe lijst gewerkt, zoodat zij op 1 September a.s. zal kunnen verschijnen. Deze datum is gekozen, omdat hij samenvalt met de adresverandering van het Secretariaat, dat dan gevestigd zal worden in het gebouw van den Octrooiraad, Willem Witsenplein 6 te 's-Gravenhage.

Adresveranderingen, enz., die tot en met 1 Augustus a.s. binnenkomen, kunnen nog in de nieuwe ledenlijst worden vermeld. Na dien datum inkomende opgaven zullen worden verzameld en eerst na de verschijning van de nieuwe ledenlijst, waarschijnlijk in de aflevering van 12 September a.s., worden gepubliceerd.

Leden, wier titel, adres en/of beroep niet of niet volledig op het secretariaat bekend zijn, worden dringend uitgenodigd, de gewenschte veranderingen of aanvullingen vóór 1 Augustus a.s. aan ondergeteekende op te geven, opdat de nieuwe lijst zoo nauwkeurig mogelijk zal zijn.

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

Standaardgram.

Prof. van Nieuwenburg bericht, dat zijn laboratorium (Lab. v. Analytische Scheikunde, Delft) thans beschikt over een *standaardgram* van platina, waarvan de massa door vergelijking met een „étalon de première ordre” in het Bureau international des Poids et Mesures op 999.950 mg is bepaald.

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

Bij de N.V. De Vlamovenstraatklinker te Zeist, vacert de betrekking van directeur. Sollicitatiestukken worden ingewacht bij Ir. J. van Thiel de Vries, Hôtel Carabain, Geldermalsen. Bezoeken eerst na oproep.

* * *

Een fabriek op organisch-synthetisch gebied is bereid, met een geringe toelage, twee jonge academisch gevormde chemici als volontair te plaatsen. Brieven onder motto „synthese” aan de Chem. Arbeidsbeurs, Keizersgracht 732, Amsterdam.

Gevraagde betrekkingen *) (plaatsing gratis voor leden).

No. 43. Dr. in de scheik. 30 jaar (org. chemie, levensmiddelen) met 2 jaar practijk op het gebied der oliën en vetten, (onderzoek en scheiding van mengsels van oliën en/of vetten) en 1 jaar practijk op pharmaceutisch-chemische fabriek (research-werk) zoekt anderen werkkring.

No. 87. Scheik. ing., diploma Delft 1926, met practijk in zeepfabriek en analytisch laboratorium, zoekt betrekking. Eventueel later financieele deelneming.

No. 136. Chem. drs., physico-chemicus, kristallograaf. ook analytisch en anorganisch-chemisch goed onderlegd, met tweejarige ervaring in pharmaceutisch bedrijf, zoekt anderen werkkring.

No. 341. Scheik. ing., 31 jaar, dipl. E.T.H. Zürich 1931, met handelservaring, goede talenkennis (ook correspondentie), practijk in rubber-(latex)-chemie, zoekt passenden werkkring.

No. 424. Chem. drs., 26 jaar, bekend met kolloidchemie en kristallografie, zoekt betrekking.

No. 425. Scheik. ing., dipl. Delft, zoekt plaatsing bij chemisch bedrijf. Practijk: 1½ jaar pharmaceutisch bedrijf, 1 jaar hoogovenlab., 7 jaar textiel-chemisch bedrijf, 1½ jaar lab. toxicologie, 1½ jaar research-lab.

**) Men raadplege ook steeds de advertenties

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

541.182 : 537.24
DE ELECTROLYTISCHE DUBBELLAAG VAN
KOLLOIDEN, IN HET BIJZONDER VAN AgJ,
, METALEN EN KOOL¹⁾

door

E. J. W. VERWEY.

Zooals bekend, worden de kolloïdchemische eigenschappen van een groote groep van kolloïden bepaald door de aanwezigheid van een electrolytische dubbellaag op het oppervlak van hun deeltjes. Dikwijls zijn de verschijnselen ingewikkelder, doordat bovendien een zeer sterke wisselwerking bestaat tusschen de deeltjes en de moleculen van het oplosmiddel (dispersiemiddel); dergelijke gevallen behandelen we hier niet. Er zal inderdaad altijd een zekere wisselwerking zijn tusschen den wand van de deeltjes en het oplosmiddel, maar niet altijd zijn deze werkingen zoo sterk en van zoo bijzonderen aard als bij een stof als gelatine, waar de hoge viscositeit van verdunde solen, de gemakkelijke gelvorming, de zwellingsverschijnselen, enz. geheel door solvatatie-effecten worden tweegebracht. We beperken ons dus tot de zwak gehydrateerde kolloïden (lyophobe kolloïden). Echter zijn onze beschouwingen²⁾ gedeeltelijk ook geldig voor eiwitten en dergelijke lyophile kolloïden, want ook daar zijn blijkens het werk van Kruyt e.a. de elektrische verschijnselen belangrijk, maar deze krijgen daar door de bovendien optredende solvatatie-verschijnselen een ander aspect.

Voordat we er toe overgaan, ons af te vragen, waardoor een electrolytische dubbellaag tot stand komt en welke factoren voor zijn eigenschappen bepalend zijn, zullen we voor een enkel voorbeeld eenige cijfers geven, teneinde een voorstelling van de electrolytische dubbellaag, zooals die bij kolloïden aanwezig is, te vergemakkelijken. Als voorbeeld kiezen we het gedialyseerde zilverjodide-sol, omdat dit een eenvoudig geval is en omdat er voldoende gegevens over beschikbaar zijn³⁾.

Dit sol wordt bereid door snelle menging van oplosingen van joodkalium en zilvernitraat, het eerste in geringe overmaat, met daarna dialyse (electrodialyse) en eventueel concentratie. De soldeeltjes dragen een negatieve lading; de solvloeistof bevat practisch geen vrij electrolyt meer. In de meeste solen⁴⁾ zijn de deeltjes ongeveer 50 m μ groot, en bevatten, als kubusjes beschouwd, ongeveer 100 Ag⁺- en J⁻-ionen op een kubusribbe⁵⁾. Het deeltje draagt b.v. rond 500 elemen-

tair-ladingen. Deze ladingen worden gedragen door een overmaat van jodide-ionen op het zilverjodide. Per deeltje hebben we dus rond 1.000.000 zilverionen en 1.000.500 jodide-ionen. De overmaat jodide-ionen bevindt zich natuurlijk aan het oppervlak van de deeltjes. Beschouwen we daarom alleen de ionen van het oppervlak (voor het kubusje zijn dit er 6×10^4 of 60.000), dan treffen we dus op elke 120 Ag⁺-ionen in het oppervlak 121 J⁻-ionen aan. Het onderzoek heeft waarschijnlijk gemaakt, dat deze overmaat ionen nog weer vooral in de kanten en hoeken, actieve en uitstekende punten van het AgJ-kristalletje aanwezig zijn. Voor het reeds beschouwde kubusje beteekent dit, dat de 500 J⁻-ionen in overmaat hoofdzakelijk de ribben bevolken, welke tezamen uit 2400 ionen zijn opgebouwd. In werkelijkheid bevat het kristal wel wat meer actieve plekken, daar de kristalvorm in het algemeen veel onregelmatiger is, en het bovendien nog allerlei kristalbouwfouten (Lockerstellen) zal bezitten. Elke actieve plek bevat dus gemiddeld maar een kleine fractie van een elementairlading. Het valt natuurlijk niet uit te maken, welk J⁻-ion op een bepaald moment een overmaat-ion is. Ook verandert het beeld voortdurend, daar het kristal in evenwicht is met zijn verzadigde oplossing, en er voortdurend Ag⁺- en J⁻-ionen oplossen en zich weer afzetten (eventueel op een andere plek, vooral als dit energetisch voordeliger is: verouderingsverschijnselen). Fig. 1 geeft een sche-

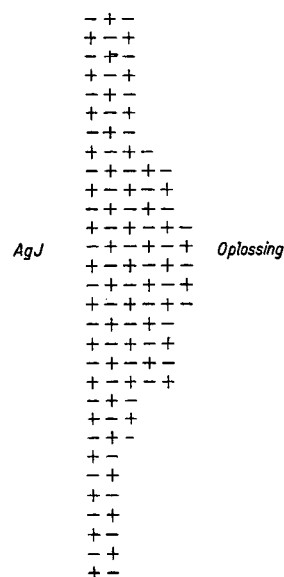


Fig. 1.

matisch, tweedimensionaal beeld van een deel van het deeltjesoppervlak (57 + ; 60 —, dus 3 negatieve ladingen tellend).

Dit overschot van jodide-ionen op het deeltjesoppervlak geven we nu meestal, als in fig. 2, door een aantal minladingen in den wand weer (binnenlaag van de dubbellaag). In deze figuur hebben we verder schematisch ook een beeld trachten te geven van de buitenlaag van de dubbellaag, die in den oplossing (solvloeistof) valt. Behalve electrolytionen treffen we daar watermoleculen aan. In de eerste plaats hebben we daar wellicht een monomoleculaire laag van watermoleculen, die met hun actieve positieve pool (periphere dipool) naar het oppervlak worden gericht. Het

heeft in werkelijkheid een anderen kristalbouw, AgBr heeft echter wel NaCl-structuur).

¹⁾ Bewerkt naar twee voordrachten, gehouden resp. voor den Bosschen Chemischen Kring (20 Dec. 1935, te Eindhoven) en voor de vereenigde vergadering van de Phys. Chem. en Kolloïd-Chem. Secties (28 Dec. 1935, te Amsterdam).

²⁾ Een uitvoerige behandeling van enkele van de in dit artikel aangesneden vraagstukken vindt men in: E. J. W. Verwey, The electrical double layer and the stability of lyophobic colloids, Chem. Rev. 16, 363—415 (1935).

³⁾ E. J. W. Verwey en H. R. Kruyt, Z. physik. Chem. (A) 167, 137, 149, 312 (1933/34); E. J. W. Verwey, Rec. trav. chim. 53, 933 (1934).

Zie ook: H. R. Kruyt, Bull. soc. chim. Belg. 43, 559—78 (1934); H. R. Kruyt, (Vlaamsch) Natuurwetenschappelijk Tijdschrift 18, 29 (1936). (Overzichten).

⁴⁾ De hier en verderop gegeven cijfers zijn ruwe gemiddelden en ronde getallen, daar het hier slechts op grove trekken aankomt. Op de methoden van onderzoek en de wijze waarop de getallen verkregen werden gaan we hier niet in.

⁵⁾ De afstand Ag—J in het kristal is van de orde van 2.8 Å. Eenvoudigheids halve nemen we een NaCl-structuur aan (AgJ

is bij voorbeeld bekend, dat een monomoleculaire waterhuid met zeer groote hardnekkigheid door calciumfluoride wordt vastgehouden⁶⁾. In deze eerste laag zullen geen electrolytionen kunnen doordringen. Ook in de volgende lagen zal de oriëntatie zich nog eenigszins doen merken.

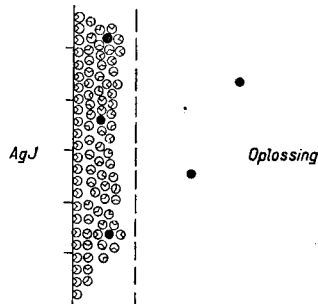


Fig. 2.

Daar de dubbellaag als geheel neutraal is, moet de solvloeistof kationen in overmaat bevatten, in casu H^+ -ionen. Deze ionen (resp. H_3O^+ -ionen) zullen door de electrostatistische attractie van den wand, zich vooral in de buurt van het zilverjodide ophouden. Tengevolge van hun temperatuurbeweging bevinden ze zich echter ook niet alle in de onmiddellijke nabijheid van den wand (b.v. in de tweede watermoleculenlaag), maar gedeeltelijk op groteren of kleineren afstand er van. Anderzijds worden juist de negatieve ionen uit de nabijheid van de deeltjes weggestooten. De toestand is dus ongeveer als in fig. 2, waarbij we rondom de ionen ook nog gerichte watermoleculen zullen hebben tengevolge van de ionen-hydratatie.

In figuur 2, die eveneens slechts een schetsmatig, tweedimensionaal beeld geeft, zijn de kationen door zwarte schijfjes aangegeven, de negatieve ionen (resp. ladingen op het zilverjodide-oppervlak) door minteekens, terwijl de watermoleculen en hun oriëntatie zijn te herkennen door de ingetekende OH-valenties (hoek $\pm 110^\circ$).

De juiste verdeling van de positieve en negatieve ionen over de ruimte rondom den negatief geladen wand is het eerst, voor het geval van een vlakken wand, door Gouy⁷⁾ berekend. Voor een een-eenwaardig electrolyt, van een concentratie $c = 10^{-5}$ eq/liter (de electrolytconcentratie van goed gedestilleerd water) is de afstand van het zwaartepunt van de positieve lading tot den wand ongeveer 10^{-5} cm

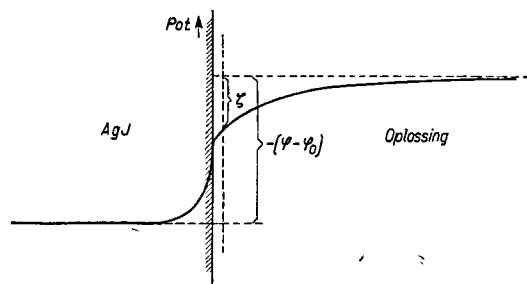


Fig. 3.

of 100 mμ. De theorie van Gouy is in wezen identiek met de later door Debye en Hückel⁸⁾ ontwikkelde

⁶⁾ J. H. de Boer en C. J. Dippel, Z. physik. Chem. (B) 25, 399 (1934).

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

⁸⁾ P. Debye en E. Hückel, Physik. Z. 24, 185, 305 (1923). P. Debye, Trans. Faraday Soc. 23, 334 (1927).

electrolyttheorie, welke echter slechts voor kleine en laag-geladen deeltjes (ionen) geldt. Voor tusschengelegen gevallen, als bij de kolloïden, is een exacte vorm voor de theorie nog niet gegeven⁹⁾. Hier kan men zich met grafische oplosmethoden behelpen.

Het totale potentiaalverloop in de dubbellaag zal dus ongeveer als in fig. 3 zijn. In de vloeistof neemt de potentiaal zeer geleidelijk af tengevolge van de sterke diffuse ladingsuitbreiding van de buitenlaag. Ook in de vaste stof treedt het potentiaalverval op, hetgeen samenhangt met de discontinuïteit van de ladingen op het zilverjodide-oppervlak¹⁰⁾.

Dit potentiaalverloop van fig. 3 is natuurlijk een gemiddeld potentiaalverloop, daar het potentiaalverloop van punt tot punt van het oppervlak, tengevolge van de discontinue en ongelijkmatige ladingsverdeling, wisselt. Bovendien is er nog een complicatie, die in fig. 3 verwaarloosd is. Immers, de rij gerichte watermoleculen, geteekend in fig. 2, vertegenwoordigt ook een aanzienlijke potentiaalsprong, en deze induceert weer in het zilverjodide ladingsverschuivingen (polarisatie, ionen-verplaatsingen); ook het zilverjodide op zichzelf, ten opzichte van het vacuum, geeft trouwens in het algemeen reeds een grensvlak-potentiaal, die zijn oorzaak vindt in de asymmetrische omringing van Ag^+ - en J^- -ionen in het grensvlak. Algemeen kan men dus zeggen, dat er nog een grensvlakpotentiaalsprong zilverjodide-oplossing is, die b.v. uit de curve van fig. 4 ontstaat.

In werkelijkheid moet dus het potentiaalverval, van vrije ladingen afkomstig, gegeven in fig. 3, gesuperponeerd worden op dat van fig. 4, afkomstig van verschuivingen van ladingen binnen één fase en hoofdzakelijk zelfs van ladingsverschuivingen binnen één molecuul of atoom.

Toch hebben we gegronde redenen om het potentiaalverloop van fig. 3 van dat van fig. 4 gesepareerd te houden. In de eerste plaats, omdat we dat van fig. 4

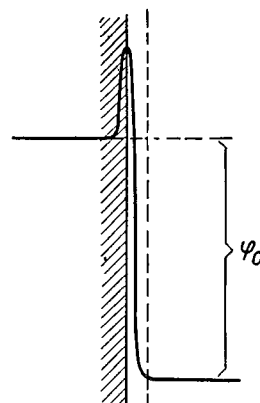


Fig. 4.

niet kennen, in de tweede plaats, omdat we in de kolloidchemie vooral met de buitenste diffuse ionen-atmosfeer te maken hebben. Daarom is in eerste instantie het verloop van fig. 3 van belang, en, bij verandering daarvan, slechts eventuele veranderingen van fig. 4. Zooals fig. 3 en 4 laten zien, is het potentiaalverval in de buitenste diffuse sfeer geheel van vrije ladingen afkomstig. Een maat hiervoor is het potentiaalverval, dat we kunnen afleiden uit de z.g.

⁹⁾ H. Müller, Kolloidchem. Beihefte 26, 257 (1928).

¹⁰⁾ J. H. de Boer en C. F. Veenmans, Physica 1, 573, 953, 960 (1934). E. J. W. Verwey, Rec. trav. chim. 53, 933 (1934).

electrokinetische verschijnselen. Een voorbeeld hiervan is de electrophorese, het verschijnsel dat in een electrisch veld het zilverjodide-deeltje beweegt ten opzichte van zijn ladingswolk, en daardoor al wandelende nieuwe kationen dwingt om als „tegenionen”-laag op te treden (fig. 5). De daaruit af te leiden

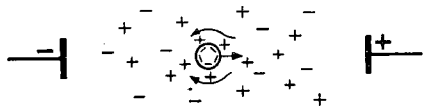


Fig. 5.

ζ -potentiaal is dus de potentiaal van een punt, gelegen in het vlak waar de vloeistof nog vrij kan stroomen langs den wand van het deeltje (eenige molecuul-lagen worden min of meer voor het deeltje meegesleept; het stroomingsvlak, natuurlijk in werkelijkheid onscherp, is in de figuren 2, 3 en 4 reeds aangegeven door de stippellijn), ten opzichte van het hart van de oplossing.

Voor het gedialyseerde zilverjodide-sol is ζ ongeveer -70 mV. Verder kan men berekenen, met behulp van de theorie van de diffuse laag, en met gegevens over het geleidingsvermogen van het sol, dat ongeveer de helft van de 500 ladingen van de buitenlaag „vrij” is. Daaruit kunnen we dan nog berekenen¹¹⁾ dat het potentiaalverval in het vastzittende vloeistoflaagje -10 mV is, dus het totale potentiaalverval in de vloeistof -80 mV.

De potentiaalsprong tusschen het zilverjodide en de oplossing, zooals we die in fig. 3 teekenden, kunnen we tenslotte ook nog uitrekenen, mits voldoende experimentele gegevens aanwezig zijn. Het is daarvoor eerst noodig in te zien, wat de oorzaak is van dezen potentiaalsprong, die gelijk is aan den totalen potentiaalsprong, verminderd met de grensvlakpotentiaalsprongen van fig. 4.

We moeten daarvoor het mechanisme van de zilverjodide-electrode iets nader bestudeeren.

Beide fasen, zilverjodide en de solvloeistof, die natuurlijk aan zilverjodide verzadigd is, bevatten Ag^+ (of, zoo men wil, J^-) ionen in een zekere concentratie. Men kan dus zeggen, dat de thermodynamische potentiaal van de Ag^+ -ionen in beide fasen in den evenwichtstoestand dezelfde moet zijn:

$$\mu_{\text{I}} + e\varphi_{\text{I}} = \mu_{\text{II}} + e\varphi_{\text{II}} = \mu_{\text{II}}' + kT \ln c_{\text{Ag}} + e\varphi_{\text{II}}$$

$$\varphi = \varphi_{\text{I}} - \varphi_{\text{II}} = \frac{\mu_{\text{II}}' - \mu_{\text{I}}}{e} + \frac{kT}{e} \ln c_{\text{Ag}} = K + 0.058 \log c_{\text{Ag}}$$

De totale potentiaalsprong $\varphi_{\text{I}} - \varphi_{\text{II}}$ verandert dus met de logarithme van de Ag^+ -ionen-concentratie; zijn absolute grootte wordt bepaald door de vrije hydratatie-energie voor $c_{\text{Ag}^+} = 1$ en de vrije losmaakarbeid van het Ag^+ -ion uit het rooster. Daar $c_{\text{Ag}^+} \times c_{\text{J}^-} = 10^{-16} = \text{constant}$, is natuurlijk ook:

$$\varphi = K' - 0.058 \log c_{\text{J}^-}$$

Zooals reeds gezegd, kunnen we door een analyse van het sol de lading per deeltje (of eigenlijk per l. sol, en dan uit het deeltjestal, dat we ultramicroscopisch kunnen vaststellen, de lading per deeltje) bepalen; we kunnen nu ook de variatie van de lading van het deeltje bepalen met de Ag^+ - of J^- -concentratie.

¹¹⁾ Bij voorbeeld met een beschouwing analoog aan de theorie van O. Stern, Z. Elektrochem. 30, 508 (1924) of met die van L. W. Janssen, Diss. Utrecht 1933; en Physik. Z. der Sowjet-Union 4, 322 (1933).

Experimenteel bleek, dat ook hiervoor een vergelijking geldt van den vorm:

$$\eta = k_1 - k_2 \log c_{\text{J}^-}$$

hetgeen beteekent, dat de dubbellaag zich in het onderzochte concentratiegebied als een condensator met constante capaciteit gedraagt (eenige μF per cm^2).

Uit een en ander kunnen we dus door extrapolatie de concentratie van de Ag^+ - resp. J^- -ionen berekenen, waarvoor de lading nul is. Dit punt blijkt voor verschillende solen¹²⁾ steeds in de buurt van $c_{\text{Ag}^+} = 10^{-6}$ te liggen ($c_{\text{J}^-} = 10^{-10}$). Dit verklaart dus, waarom een gedialyseerd zilverjodide-sol negatief is. Indien we dus zilverjodide in kontakt brengen met een grote hoeveelheid schoon water, eventueel tevoren verzadigd met zilverjodide ($c_{\text{Ag}^+} = c_{\text{J}^-} = 10^{-8}$), dan wordt het zilverjodide negatief geladen, doordat het ongeladen zilverjodide Ag^+ -ionen in oplossing stuurt en J^- opneemt (om $c_{\text{Ag}^+} \times c_{\text{J}^-} = \text{constant}$ te houden), tot er evenwicht is bereikt.

In een gedialyseerd zilverjodide-sol is, als het nog versch is, c_{J^-} ong. 10^{-7} , dus de potentiaal is er $3 \times 0.058 \text{ V} = 174 \text{ mV}$ negatiever dan in het ladingsnulpunt. Dit is juist de potentiaalsprong, die van vrije ladingen afkomstig is, dus de totale potentiaalsprong verminderd met de grensvlakpotentialen, wanneer we althans mogen aannemen dat deze grensvlakpotentialen niet veranderen met φ , en dus gelijk blijven aan φ_0 (φ voor het ladingsnulpunt)¹³⁾. Het lijkt a priori wel waarschijnlijk, dat deze grensvlakpotentialen, die samenhangen met de vorming van een gerichte laag watermoleculen, door een zwak uitwendig veld, als waarvan hier sprake is, weinig beïnvloed worden. In fig. 3 is er dus dan een potentiaalverval van ongev. 90 mV in het zilverjodide, 80 mV er buiten. Hiermede is dus de potentiaalcurve volledig vastgelegd.

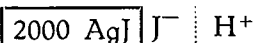
Wij hebben dus gezien, dat de totale potentiaalsprong zilverjodide-oplossing tot stand komt, doordat er een verdeelingsevenwicht van zilverionen over beide fasen is. De zilverionen (resp. jood-ionen) fungeren als potentiaalbepaalde ionen (terminologie van E. Lange).¹³⁾ Het zilverjodide bezit een grootere voorkeur voor J^- -ionen dan voor Ag^+ -ionen. Het tracht deze voorkeur voor J^- te bevredigen door J^- op te nemen, resp. Ag^+ uit te zenden, totdat het daarin weder geremd wordt door de negatieve lading die het deeltje krijgt en de dubbellaag die er het gevolg van is. Voor één bepaalde Ag^+ -concentratie (c_{Ag^+} ongeveer $10000 \times c_{\text{J}^-}$) is echter reeds van te voren evenwicht en blijft het deeltje ongeladen (ladingsnulpunt, of iso-electrisch punt). In dit punt is echter de totale potentiaalsprong niet nul ($\varphi = \varphi_0$), daar er nog grensvlakpotentialen van anderen aard aanwezig zijn, maar slechts het van vrije ladingen afkomstige gedeelte ($\varphi - \varphi_0$ uit fig. 3). Deze grensvlakpotentialen doen zich echter niet gevoelen in het

¹²⁾ Onlangs is door I. M. Kolthoff en J. J. Lingane (verschijnt binnenkort in J. Am. Chem. Soc. 58 (1936)) langs een aantal van elkander onafhankelijke wegen de ligging van dit ladingsnulpunt (dat analytisch van belang is, omdat een asymmetrische ligging een systematische fout meebrengt bij de potentiometrische zilverjodide-titratie) met groote nauwkeurigheid bepaald voor een zilverjodide-precipitaat. Zij vinden hiervoor eveneens, dat het ladingsnulpunt correspondeert met een p_{Ag} van ongeveer 6 (gemiddeld 6.05).

¹³⁾ Vgl. ook E. Lange, Handb. der Exp. Physik, Deel XII, 2, p. 265, Akad. Verlagsges., Leipzig, 1934.

gedeelte van de dubbellaag, dat voor de kolloïdchemie van belang is (Zie evenwel § 3).

§ 2. Tot hier hebben we ons uitsluitend bezig gehouden met één enkel sol, versch gedialyseerd, dus een sol, dat behalve het kleine beetje dubbellaag-opbouwend electrolyt, overeenkomstig de formule b.v.:



geen andere electrolyten meer bevat, en we hebben uiteengezet, hoe het waarschijnlijke verloop van de potentiaal in de omgeving van de grenslaag is.

Wij komen nu aan het vraagstuk, wat er met de dubbellaag gebeurt, wanneer aan het solmedium een willekeurige electrolyt wordt toegevoegd, b.v. kaliumnitraat, een electrolyt dat zich ten opzichte van het zilverjodide-deeltje als indifferent electrolyt gedraagt, d.w.z. de potentiaalsprong zilverjodide-oplossing in eerste instantie niet verandert. Bovendien kiezen we kaliumnitraat, omdat dit niet door zilverjodide geadsorbeerd wordt, om ons tot een zoo eenvoudig mogelijk geval te beperken.

Als we voldoende kaliumnitraat toegevoegd hebben aan het sol, zien we het aanvankelijk homogene, gele, zilverjodide-sol plotseling veranderen in een vlokking neerslag, dat snel naar den bodem zinkt, en een heldere bovenstaande vloeistof, d.w.z. het sol coaguleert. De kolloïdchemie is al zeer lang geïnteresseerd geweest in de vraag, welke werking het toegevoegde kaliumnitraat op het sol uitoefent. Tot voor eenige jaren was het algemeene standpunt, dat de geladen deeltjes door de toegevoegde K^+ -ionen op een of andere wijze „ontladen” werden, en Freundlich heeft gepoogd, daar een quantitative vlokkingstheorie op te bouwen ¹⁴⁾.

Deze redeneering is onjuist gebleken. Al dadelijk kan men zeggen: van een ontlading of neutralisatie van de lading van de soldeeltjes kan geen sprake zijn, immers we zagen dat het kaliumnitraat den negatieven potentiaalsprong van fig. 3 niet aantast, en dus blijft ook het zilverjodide-deeltje, afgezien van complicaties tengevolge van adsorptieverschijnselen, die we hier uitsluiten, negatief geladen.

Een ontlading van de deeltjes kunnen we dus alleen bewerkstelligen door de concentratie van de potentiaal-bepalende ionen, te veranderen. Dit geschiedt b.v. als we een positief zilverjodide-sol dialyseren. We kunnen n.l. zoowel positieve als negatieve zilverjodide-solen maken. Het positieve sol wordt gemaakt met een overmaat van zilvernitraat. Onttrekken we hieraan nu de Ag^+ -ionen en controleren tegelijkertijd de zilverionen-concentratie, dan zien we bij $c_{\text{Ag}^+} = \sim 10^{-4}$ plotseling het sol vlokken. Dan is dus φ ong. 120 mV (2×58 mV), en de ζ -potentiaal, een fractie ervan, waarschijnlijk van de orde van + 50 mV. Omgekeerd kunnen we ook aan een negatief AgJ-sol de overmaat J^- vergaand onttrekken. Door dialyse gelukt het niet, een negatief sol ten gronde te richten, daar men niet verder komt dan $c_{\text{J}^-} = 10^{-7}$. Voegt men dan echter voorzichtig zeer kleine hoeveelheden zilvernitraat toe, dan treedt bij $c_{\text{J}^-} = c_{\text{Ag}^+} = 10^{-8}$ plotseling volledige vlokking op. Dit is dus werkelijk ontladen van het sol, want men vernietigt de dubbellaag. Ook hier is blijk-

baar een potentiaal $\varphi = -120$ mV, of $\zeta = -50$ mV minstens noodig voor peptisatie.

Bij toevoeging van kaliumnitraat echter verandert c_{Ag^+} in eerste instantie niet en gebeurt er heel iets anders.

Wat er in werkelijkheid gebeurt is betrekkelijk ingewikkeld. Maar we kunnen het proces in eenige trappen scheiden, waardoor het overzicht gemakkelijker is.

Zooals we gezien hebben, bestaat de dubbellaag uit een laag van J^- -ionen, en een buitenste laag van min of meer vrije H^+ -ionen. Deze H^+ -ionen zijn in zooverre vrij, dat ze nog eenige beweeglijkheid bezitten, maar als we een zilverjodide-deeltje uit de vloeistof halen (b.v. door ultrafiltratie) dan zijn deze H^+ -ionen verplicht, in het meegenomen waterhuidje, mee de oplossing te verlaten. Voegen we aan het sol kaliumnitraat toe, dan gaat de solvloeistof plotseling veel K^+ -ionen bevatten, die dus ook de buitenlagen van de verschillende dubbellagen bereiken en daar nu de H^+ -ionen in de gelegenheid stellen, zich in de solvloeistof terug te begeven. Een zilverjodide-deeltje bevat dus nu $\text{K}^+ + \text{H}^+$ in zijn dubbellaag en heeft een aan het opgenomen K^+ equivalente hoeveelheid H^+ teruggegeven.

Dit verschijnsel dat we tegenionen-uitwisseling zouden kunnen noemen, is bijvoorbeeld voor de bodemkunde van groot belang. Hierop gaan we hier niet in, daar we de tegenionen-uitwisseling vroeger in dit tijdschrift reeds behandeld hebben ¹⁵⁾.

Overigens is de tegenionen-uitwisseling voor de dubbellaag op zichzelf van weinig ingrijpenden aard. Een deel van de ionen uit de diffuse buitenlaag is door andere ongelijknamige ionen vervangen, maar de structuur is er niet door veranderd.

Toch is het deze tegenionen-uitwisseling geweest, die Freundlich e.a. oorspronkelijk in de war heeft gebracht, want zij hebben het verschijnsel voor een adsorptie gehouden van K^+ -ionen, die de kolloïddeeltjes zou „ontladen”.

Deze tegenionen-uitwisseling kan op zichzelf dus aan het potentiaalverloop in de dubbellaag practisch niets veranderen.

Echter is door de toevoeging van het electrolyt ook nog iets anders gebeurd: n.l. de electrolyt-concentratie van de solvloeistof is toegenomen.

Dit beteekent, dat de negatief geladen deeltjes aanzienlijk vergemakkelijkt worden in hun streven om zich naar buiten af te schermen door middel van een

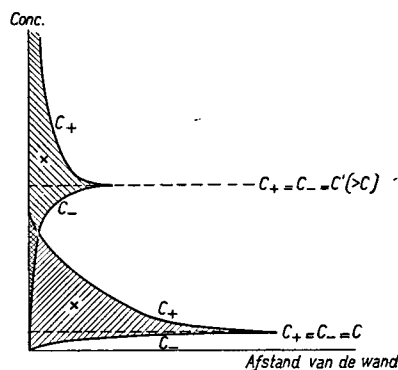


Fig. 6.

laag, waar positieve ionen in overmaat aanwezig zijn. Het zwaartepunt van de diffuse tegenionenlading komt

¹⁴⁾ Zie b.v. H. Freundlich, Kapillarchemie (4e druk met J. Bikerman), Akad. Verlagsges., Leipzig, 1930. H. R. Kruyt, Colloids, 2e druk, Wiley and Sons, New York, 1930.

¹⁵⁾ E. J. W. Verwey, Chem. Weekblad 31, 789 (1934).

daardoor dichter bij het wandoppervlak te liggen (fig. 6) en de potentiaalval in het buitenste gedeelte van de dubbellaag moet dus onherroepelijk dalen. De totale potentiaalsprong van fig. 3 moet zich dus op andere wijze over de ruimte verdeelen, zoodat $\zeta' < \zeta$ wordt.

Doordat dus de capaciteit van de geheele dubbellaag toeneemt, kunnen niet ϕ en de daling η beide constant blijven, dus de lading zal iets toenemen en de potentiaal zal iets dalen, door een paar J^- -ionen aan de solvloeistof te onttrekken, en dit zal net zolang doorgaan tot ϕ en η weer in evenwicht zijn. Als secundair verschijnsel hebben we dus in elk geval een kleine verschuiving van het potentiaal-bepalende ionen-verdeelingsevenwicht. Verwaarlozen we dit evenwel, en houden we dus η constant, dan kunnen we met behulp van de vergelijkingen van Gouy (dus voor een vlakke wand) eens nagaan, hoeveel we van verschillende electrolyten noodig hebben om de ζ -potentiaal tot -50 mV te verlagen, waarbij we de hoeveelheid, die we noodig hebben van een 1-1-waardig electrolyt willekeurig op 50 maeq/l stellen (negatief sol). De aldus berekende electrolytconcentraties voor verschillende waardigheden van kationen en anionen geeft tabel I¹⁶⁾.

Tabel I.

	$n_+ = 1$	2	3	4
$n_- = 1$	50	10.7	2.06	0.38
2	47	10.5	2.06	0.38
3	46	10.4	2.06	0.38
4	46	10.4	2.06	0.38

Het is een empirisch gegeven, door Powis en Kruyt e.a.^{16a)} voor een aantal verschillende solen vastgelegd, dat een sol tot vlokking overgaat, zoodra door toevoeging van electrolyt de ζ daalt beneden ± 50 mV. De tabel geeft dus ook kritische vlokking-concentraties voor electrolyten van verschillend type, en we zien, dat volgens de theorie van de diffuse dubbellaag de invloed van de waardigheid van het anion maar gering is, maar dat we voor verlaging tot 50 mV van hoogwaardige kationen veel minder noodig hebben dan van lagerwaardige ionen. Dit is juist wat de kolloidchemici reeds lang geleden hebben waargenomen; het staat bekend als de vlokkingregel van Schultze en Hardy. Hoe hoger de waardigheid van het tegengesteldgeladen ion dus, des te sterker wordt de dubbellaag samengedrukt, en des te minder electrolyt hebben we noodig om het sol te vlokken.

§ 3. In de tot dusverre behandelde gevallen hebben we de eigenlijke adsorptie-verschijnselen nog uitgesloten. Als een electrolyt wordt geadsorbeerd, is het meestal een van de beide ionen, dat door den wand in eerste instantie wordt aangetrokken; het tweede wordt door de electrostatistische attractie weer meegesleept. Dit veroorzaakt een extra potentiaalsprong in de vloeistofzijde van de dubbellaag en verstoort o.a. het verdeelingsevenwicht van de potentiaal-bepalende ionen. Daardoor kan het potentiaalverloop zeer gecompliceerd worden. Hierover vindt men echter in de

literatuur zoo goed als geen aanknoopingspunten, omdat men zich meestal met kwalitatieve redeneringen tevreden stelde en niet zoo ver op het wezen van het verschijnsel inging. Een frappant geval van ionen-adsorptie, dat bij de z.g. adsorptie-indicatoren een rol speelt, is de z.g. „roosterionenuitwisseling” van Koltzoff, die men geheel als een gecompliceerd adsorptie-verschijnsel kan verklaren¹⁷⁾. Wel beschikken we over waardevolle gegevens over de verschuiving van het ladingsnulpunt onder invloed van electrolytadsorptie voor één enkel geval, n.l. kwik, waar men met behulp van de meting van de grensvlakspanning kwik/oplossing iets over de totale lading van de dubbellaag te weten kan komen. Ook dit onderwerp is het eerst door Gouy¹⁸⁾ aangesneden en fundamenteel aangepakt in zijn onderzoekingen van de electrocapilaircurve, en het is later vooral door Frumkin¹⁹⁾ uitgewerkt.

Op een en ander willen we hier niet ingaan, daar ongeveer dezelfde kwesties ook bestaan voor het geval dat op een of andere wijze de grensvlakpotentialen van fig. 4, waarvan we tot nu toe aannamen, dat deze onveranderlijk waren, wel een andere waarde aannemen. Dit geval doet zich voor bij de dubbellaag van metalen en van kool, onder invloed van zuurstof; in de nu volgende beschouwingen over de electrolytische dubbellaag aan metalen en kool komen we dus op de behandeling van dit geval terug.

Een belangrijk punt van overeenkomst tusschen de dubbellaag van edelmetalen en van kool in waterige electrolytoplossingen is de rol van de gasbelading.

Een edelmetaal, als platina, beladen met zuurstof, gedraagt zich zooals bekend als een zuurstofelectrode, d.w.z. de electrode stuurt O^{--} -ionen (resp. OH^- -ionen, door reactie met water) uit, en gedraagt zich als een H^+OH^- -gevoelige electrode (dus H^+ en OH^- zijn potentiaal-bepalende ionen).

Door de fraaie onderzoekingen van Frumkin, Nathalie Bach en medewerkers²⁰⁾ is bewezen, dat ook de dubbellaag aan kool tot stand komt door de aanwezigheid van een gas, bijvoorbeeld zuurstof. Bij afwezigheid van lucht en andere gassen vormt zich aan gasvrije kool, in contact gebracht met water, geen dubbellaag. Pas door toetreden van zuurstof begint de kool weer OH^- -ionen in oplossing te sturen, resp. zuur op te nemen, om zich een dubbellaag op te bouwen. Deze dubbellaag heeft dus een positief binnenbelegsel en kan anionen (tegenionen) uitwisselen. De totale dubbellaaglading is positief. Inderdaad heeft de zuurstofelectrode een vrij positieve potentiaal, ten opzichte van de normaal(waterstof)-electrode, b.v. voor $pO_2 = 1$ at in:

1 norm. zuur + 0.41 V; 1 norm. loog + 1.23 V
dus in een buffer-oplossing $p_H = 7$: + 0.82 V.

In schoon water, bij afwezigheid van specifiek adsorbeerbare stoffen, zou dus een ladingsverdeling en potentiaalverloop (weer met de restrictie: voor zoover van vrije ladingen afkomstig) in de dubbellaag te verwachten zijn als in fig. 7 schematisch is weergegeven. De ζ -potentiaal is een fractie van het poten-

¹⁶⁾ E. J. W. Verwey, Chem. Rev. 16, 401 (1935); zie ook E. J. W. Verwey, Diss., Utrecht, 1934, blz. 80.

^{16a)} H. R. Kruyt en D. R. Briggs, Proc. Acad. Sci. Amsterdam 32, 384 (1929). Zie echter ook H. E. Eilers, Verslag Vergadering Secties voor Kolloidchemie en Physische Chemie op 17 April (Dordrecht), Chem. Weekblad 33, 358 (1936).

¹⁷⁾ E. J. W. Verwey, Kolloid-Z. 72, 187 (1935).

¹⁸⁾ G. Gouy, Ann. chim. phys. (7) 29, 145 (1903).

¹⁹⁾ A. Frumkin, Ergebnisse exakten Naturwissenschaften 7, 235 (1928).

²⁰⁾ A. Frumkin, Physik. Z. der Sowjet-Union 4, 239 (1933). N. Bach, Kolloid-Z. 64, 153 (1933); A. Pilojan, N. Kriworutschko en N. Bach, ibid. 64, 287 (1933).

tiaalverval in de vloeistof. We zouden dus verwachten, dat edele metalen, en kool, bij aanwezigheid van zuurstof of lucht, zich electrokinetisch positief zouden gedragen.

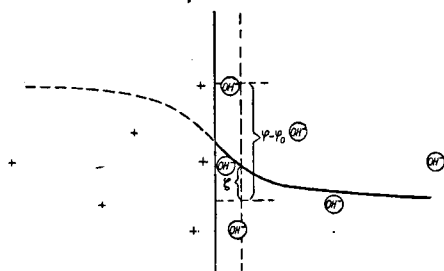


Fig. 7.

Inderdaad kan men gemakkelijk positieve koolsolen bereiden. Indien men namelijk kool ontgast door verhitting in koolzuur en (of) in vacuum op 1000° , en daarna afkoelt onder afsluiting van de lucht, dan is de aldus gevormde actieve kool in water electrophoretisch positief. Men heeft allerlei verklaringen voor de „positieve kool” gegeven, waarbij bepaalde chemische groepen op het oppervlak werden aangenomen. Het is duidelijk, dat dergelijke speciale verklaringswijzen onnoodig zijn: de electrokinetisch positieve kool is het normale gevolg van de omstandigheid, dat de zuurstof-electrode een positieve dubbellaag bezit. Willen we dus de positieve kool nader verklaren, dan moeten wij verklaren waarom de zuurstofelectrode een zoo positieve potentiaal aanneemt; dit hangt blijkbaar samen met de groote (vrije) energie, die gewonnen wordt als het O^{--} -ion zich hydrateert.

Terwijl ontgaste kool zich dus normaal gedraagt, gedragen zilver, goud, platina, enz. zich alle *abnormaal*. In tegenstelling tot wat we boven verwachtten, zijn n.l. deze metalen in soltoestand alle *negatief*. En het merkwaardige is, dat ook kool zich abnormaal kan gedragen; zooals n.l. uit onderzoekingen van Kruyt en de Kadt¹²⁾, alsook uit recente onderzoekingen van Kruyt, Verlinden en Truus Kruyt¹²⁾ gebleken is, kan men negatieve kool-suspensies verkrijgen, door bij voorbeeld de kool eerst op 450° in zuurstof te verhitten.

Over de oorzaken van de negatieve lading van edelmetalsolen hebben verschillende kolloidchemici (Zsigmondy, Kohlschütter, Pauli, Pennycuik, van der Willigen) beschouwingen geleverd, gedeeltelijk hierop neerkomend, dat betwijfeld werd of de metaaldeeltjes van deze solen (reductie-solen of verstuingssolen) oppervlakkig nog wel uit metaal bestaan. Inderdaad lijkt voor sommige solen deze twijfel gerechtvaardigd. Echter, Coehn en Schafmeister hebben gevonden, dat ook een schoone metaaldraad, isoleerend opgehangen in schoon water, bij de metalen goud, platina, zilver, wolfram en molybdeen electrophoretisch negatief is²³⁾. Ook proeven van Procopiu²⁴⁾ wijzen er op, dat deze metalen en ook koper, ondanks de te verwachten positieve electrode-poten-

tiaal in water bij aanwezigheid van lucht, een negatieve ζ -potentiaal bezitten.

Om dit abnormale gedrag van edelmetalen en van negatieve kool onder een enkel gezichtspunt te brengen, moeten we rekening houden met wat er bekend is over oppervlakteoxydhuiden. Het verschillend gedrag van metalen enerzijds en kool anderzijds kunnen we dan in verband brengen met een verschil in activeeringsenergie bij de vorming van een dergelijk oppervlakteoxyde. In het kort zij het volgende hierover medegedeeld; voor nadere bijzonderheden kan verwezen worden naar een artikel met Dr. J. H. de Boer, dat binnenkort aan het Recueil ter publicatie wordt aangeboden.

De structuur van deze oppervlakteoxydhuiden is niet zoo goed bekend als de corresponderende adsorptielaag van electropositieve elementen op metalen, b.v. van caesium op wolfram. De Boer en Veenemans²⁵⁾ hebben aangetoond, dat men voor kleine bezettingsdichtheden van caesium op wolfram een dubbellaag van geadsorbeerde Cs^{+} -ionen op het wolfram mag aannemen; het valentie-electron bevindt zich tegenover het ion in het metaal (fig. 8).

Zooals vooral door werk van Langmuir²⁶⁾, door middel van de photoelectrische of thermische emissie, waarschijnlijk gemaakt is, bedekken de meeste metalen zich aan de lucht met een oppervlakteoxydhuid, die zich gedraagt als een dubbellaag met de negatieve zijde naar buiten gekeerd (zie b.v. fig. 9). Waar-

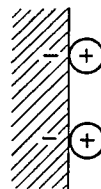


Fig. 8.

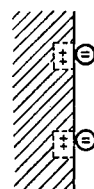


Fig. 9.

schijnlijk is echter de binding metaal-zuurstof geen zuivere ionenbinding, maar een atoombinding met polair karakter. Heeft de binding een dipool van $\mu = 10^{-18}$ (= 1 D.) en is de bezettingsdichtheid van de zuurstofatomen per $cm^2 \cdot 10^{15}$, dan veroorzaakt deze „dubbellaag” reeds een potentiaalsprong van $4\pi n\mu = 12.4 \times 10^{15} \times 10^{-18} = 12.4 \times 10^{-3}$ e.s.e. = 3.7 Volts. Op deze wijze kunnen dus dubbellagen met zeer hoogen potentiaalsprong ontstaan. Dit komt tot uiting in de uittree-arbeid van de electronen; deze is voor wolfram 4.5 Volt, maar voor wolfram bedekt met een zuurstofhuid wordt deze verhoogd tot 9.2 V. Een dergelijke laag is gevonden bij andere metalen. Bij $-180^{\circ}C$ b.v. blijft caesium in zuurstof volkomen blank, d.w.z. er vormt zich geen Cs_2O zooals bij gewone temperatuur. Echter kan men photoelectrisch aantoonen, dat het caesium zich bij -180° wel reeds met een monoatomaire zuurstofhuid bedekt heeft.

Ook de door Coehn en Schafmeister electrokinetisch onderzochte metalen zullen dus alle met een dergelijk oppervlakteoxyd bedekt geweest zijn. Dit verandert het potentiaalverloop in de dubbellaag aanzienlijk.

In § 1 hebben we gezien, dat het potentiaalverloop afkomstig van vrije ladingen (fig. 3) niet het werkelijke potentiaalverloop in de dubbellaag weergaf. Ook op

²¹⁾ H. R. Kruyt en G. S. de Kadt, Kolloid-Beihefte 32, 249 (1931); G. S. de Kadt, Diss. Utrecht, 1929.

²²⁾ H. R. Kruyt en Truus Kruyt, Proc. Acad. Sci. Amsterdam 38, 570 (1935); J. J. A. Verlinden, Diss. Utrecht, 1935.

²³⁾ A. Coehn en O. Schafmeister, Z. physik. Chem. 125, 401 (1926).

²⁴⁾ St. Procopiu, Z. physik. Chem. (A) 154, 322 (1930).

²⁵⁾ Zie noot 10.

²⁶⁾ Zie b.v. J. H. de Boer, Electron Emission, Cambridge, 1935.

het potentiaalverloop van fig. 7 moeten we nog superponeeren de onbekende grensvlakpotentiaalsprongen aan het grensvlak metaal/oplossing. Indien zich nu het metaal bedekt met een oppervlakteoxyd, verandert de aard van het oppervlak en veranderen daardoor stellig ook de grensvlakpotentialen. Bijvoorbeeld zullen de watermoleculen in het grensvlak zich eenigszins anders oriënteren en zullen in het algemeen niet meer denzelfden potentiaalsprong dragen; ook de influentie-effecten in het metaal zullen veranderen. Bovendien echter wordt de grensvlakpotentiaal vermeerderd met den sterk positieven (gerekend van het metaal ten opzichte van de oplossing) potentiaalsprong (van de orde van eenige Volts) in de oppervlakteoxydhuid. Het is zeer waarschijnlijk dat deze verandering in de grensvlakpotentiaal de andere veranderingen overheerscht. De totale grensvlakpotentiaal zal dus positiever worden. We geven dit in fig. 10 weer, door ook de toeneming van deze grensvlakpotentiaal ($\varphi_0' - \varphi_0$) in te tekenen (we zagen immers, dat alleen de veranderingen in de grensvlakpotentiaal van belang zijn). Fig. 7 en 10 wijken dan dus beide een

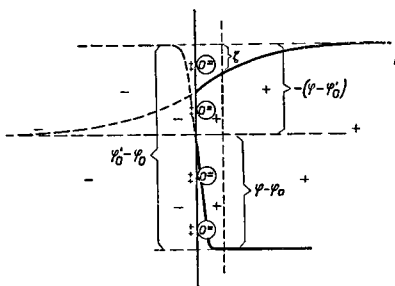


Fig. 10.

gelijk potentiaalverschil van het werkelijke potentiaalverloop af, hetwelk onbekend is. Daar door de aanwezigheid van een dergelijke oppervlakteoxydhuid de H^+ - resp. OH^- -ionenconcentratie in de oplossing niet verandert, blijft φ onveranderd, en is dus ook het potentiaalverschil $\varphi - \varphi_0$ in fig. 7 en 10 dezelfde. Het additioneele potentiaalverschil moet dus elders gecompenseerd worden, hetgeen bij een eenigszins belangrijke positieve toeneming van de grensvlakpotentiaal leidt tot een potentiaalverloop ten gevolge van vrije ladingen ($\varphi - \varphi_0'$) als in fig. 10, waarbij dus het potentiaalverval in het diffuse buitenste deel van de dubbellaag, de ζ -potentiaal, van teken is verwisseld. Het negatieve teken van de ζ -potentiaal van de genoemde metalen moeten we dus interpreteren als een gevolg van de omstandigheid, dat deze alle bij aanwezigheid van lucht een oppervlakteoxydhuid vormen.

De vorming van dit oppervlakteoxyd zal niet altijd even gemakkelijk gebeuren. Bij caesium wordt, zooals we zagen, bij -180° het oppervlakteoxyd reeds gevormd; volgens proeven door Drs. Kraak²⁷⁾ in het Natuurkundig Laboratorium te Eindhoven verricht, vormt dit oppervlakteoxyd zich bij -180° op molybdeen niet, hoewel wel zuurstof (met van der Waals-London-krachten) geadsorbeerd wordt; eerst bij hogere temperaturen (b.v. kamertemperatuur) heeft de „reactie” plaats. Voor molybdeen is dus blijkbaar de activeeringsenergie hooger. Nog hooër is nu

blijkens het bovenstaande de activeeringsenergie bij kool, immers daar is verhitting op 450° in zuurstof nodig om denzelfden toestand te krijgen, die bij metalen reeds snel bij gewone temperatuur gevormd wordt.

De deeltjes van het negatieve koolzol dragen dus een oppervlakteoxydhuid, wellicht vooral op de basisvlakken van de grafietkristalletjes. Eén zuurstofatoom verzadigt waarschijnlijk van twee naburige koolatomen, wier onderlinge afstand $1.45 \text{ \AA}$ is, het „vrije” valentie-electron en is dus in een soort van ethyleenoxyde-binding gebonden. Het dipoolmoment van ethyleenoxyde is 1.88 D . Een dergelijk dipoolmoment van het oppervlakte-grafietoxyde zou betekenen, dat al voor kleine bezettingsdichtheid de ζ -potentiaal van teken zal omkeeren.

Het verschil tusschen de metalen en actieve kool is dus blijkbaar, dat in het laatste geval de activeeringsenergie bij kamertemperatuur groot ten opzichte van kT is. Op den aard van deze activeeringsenergie gaan we hier niet nader in (zie het artikel in het Recetuil); dat deze voor kool zoo abnormaal hoog is, hangt waarschijnlijk samen met de kleinheid van het koolstofatoom en de geringe onderlinge afstand van de koolstofatomen in het grafietrooster.

Summary.

A treatment is given of some fundamental problems concerning the theory of the electrical double layer: the structure of the inner and outer layer of the double layer, its origin, and the rôle of contact potential differences in the boundary layer. These principles are illustrated by the properties of the negative dialysed silver iodide sol and the electrokinetic behaviour of the noble metals in water and of positive and negative carbon suspensions.

Eindhoven, Natuurkundig Laboratorium der N.V. Philips' Gloeilampenfabriek, 16 Januari 1936.

541.183.59

OVER DE ADSORPTIE VAN ELECTROLYTEN AAN CRYSTALOPPERVLAKKEN

(Antwoord aan I. M. Kolthoff)

door

LUCIA DE BROUCKÈRE.

Prof. Kolthoff heeft onlangs in dit weekblad¹⁾ een artikel gepubliceerd, getiteld „Over de adsorptie van electrolyten aan kristaloppervlakken (antwoord aan M^{lle}. Lucia de Brouckère)”. Alvorens het objectieve gedeelte te bespreken van de argumentatie van den heer Kolthoff, moeten wij opmerken, dat zijn artikel in 't geheel geen antwoord is op het onze²⁾, maar een geheel nieuwe polemiek begint. In ons artikel hebben wij eenvoudig een voor een de argumenten weerlegd, waarmede Kolthoff in 1934 ge-

¹⁾ M. Kolthoff, Chem. Weekblad 33, 321 (1936); Bull. soc. chim. Belg. 45, (1936).

²⁾ L. de Brouckère, ibid. 33, 165 (1936); Bull. soc. chim. Belg. 44, 625 (1935); A. Pinkus, ibid. 44, 631.

²⁷⁾ J. H. de Boer en H. H. Kraak, verschijnt binnenkort in Rec. trav. chim.

tracht heeft³⁾ aan te toonen, dat onze experimenteele methoden groote fouten bevatten en dat onze uitkomsten, waarvan de overeenstemming hem „onbegrijpelijk” voorkwamen, tot absurde besluiten voerden, dat bijv. in het geval van de adsorptie van lithiumchloride „af en toe een lithium-ion op een barium-ion en een chloride-ion op een sulfaat-ion zal zitten”. Kolthoff komt op deze kwesties niet meer terug en de redenen, die hij thans aanvoert om te verklaren, dat onze experimenteele resultaten niet vaardbaar zijn, zijn niet meer dezelfde als in 1934. Zij hebben thans noch betrekking op methoden, waartegen bezwaren in te brengen zijn, noch op abnormale overeenstemming, noch zelfs op niet te aanvaarden besluiten.

Kolthoff stelt zich er thans mee tevreden, het voor te stellen alsof onze resultaten met aanzienlijke fouten, waarvan hij de herkomst niet nader aangeeft, belast zijn, omdat ze niet met die van zijn leerlingen overeenkomen. Het ligt echter geenszins op den weg van Kolthoff of van ons, a priori te beslissen aan welke van beide onderzoekings-reeksen het meeste gewicht moet worden gehecht. Overigens achten we het nuttiger, aan de wetenschappelijke oplossing dezer controverse bij te dragen, door aan te toonen, dat de bedoelde uiteenlopende waarden mogelijk meer schijnbaar dan werkelijk zijn, en dat ze in elk geval op bevredigende wijze kunnen worden verklaard indien men rekening houdt met ongelijkheid in gemiddelde afmetingen van de baryumsulfaat-crystallen, door Kolthoff en door ons gebruikt. Reeds eerder⁴⁾ hebben wij, uitgaand van een artikel van Popoff en Neumann, aangegeven, dat het uiterst moeilijk is twee baryumsulfaat-neerslagen te verkrijgen van hetzelfde adsorbeerend vermogen. Kolthoff antwoordt, dat in dit geval het eender zijn van de vier monsters, door ons gebruikt, niet valt te begrijpen. Maar dit eender zijn wordt heel eenvoudig verklaard door het feit, dat de vier praeparaten uit een zeer groot aantal werden uitgekozen en dat we al diegene verwierpen, waarvan de crystallen, onder het microscoop beoordeeld, ons minder geschikt voorkwamen voor het doel van ons onderzoek. Alle discussie hierover is trouwens praematuur, daar we op voorstel van Kolthoff onze monsters zullen uitwisselen, teneinde hun eigenschappen te vergelijken.

Beschouwen we nu de volgens Kolthoff onherleidbare verschillen tusschen de resultaten, te Minneapolis en te Brussel verkregen. In wezen hebben deze betrekking op de adsorptie van water en van loodchloride. Houden we ons eerst met het eerste bezig.

Volgens de aanduidingen van Kolthoff hadden de monsters baryumsulfaat, gebruikt in zijn laboratorium, een tenminste tien maal kleinere specifieke oppervlakte dan de onze. Daar deze laatste op zijn allerehoogst 0.0094 g water per gram baryumsulfaat adsorbeerden⁵⁾, konden bij gelijk gewicht, de eerste door adsorptie nauwelijks meer dan 0.1×0.094

= 0.00094 g water vasthouden (0.094 %). De zes maal grotere gewichtsverliezen, door Sister Grégoire Loyola waargenomen, blijken dus niet te mogen worden toegeschreven aan het uittreden van alleen oppervlakkig gebonden water, doch spruiten waarschijnlijk voort uit de toenemende verdamping van water of andere geoccludeerde vluchtige substanties. Dit zou overeenstemmen met de meeningen, verdedigd door D. Balarew⁶⁾ en door Kolthoff zelf⁷⁾, volgens welke elk op den natten weg en in het bijzonder door praecipitatie ontstaan crystal holten zou insluiten, gevuld met moederloog. Gedurende de verhitting zouden de ingesloten stoffen kunnen ontwijken door het springen van deze vacuolen. Dit uiteenspringen kan uiteraard eerst optreden op het oogenblik, dat de spanning van de ingesloten gassen en waterdamp voldoende wordt om den mechanischen weerstand van den wand der beschouwde holte te overwinnen. Voor elke vacuole moet dan een bepaalde „kritische” temperatuur van uiteenspringen bestaan, afhankelijk van haar plaats, vorm, afmetingen en inhoud. Hieruit begrijpt men gemakkelijk het verloop van de curve II uit het artikel van Kolthoff, welke de resultaten weergeeft, in zijn laboratorium verkregen. Tevens begrijpt men, dat de algemeene gang van het verschijnsel niet werd gewijzigd door het baryumsulfaat vooraf te schudden met absoluten alcohol of met een geconcentreerde oplossing van kaliumchloride. Want, zoo deze behandelingen al volgens onze proeven het aan de crystal-oppervlakte geadsorbeerde water bijna volledig mogen verwijderen, ze blijken buiten staat de inwendige holten te doen verdwijnen of dezen haar vluchtigen inhoud te onttrekken. Het continue gewichtsverlies, door Sister Grégoire Loyola waargenomen bij toenemend verhitten van baryumsulfaat-crystallen, volumineuser dan de onze, zou aldus moeten worden verklaard door het overwicht van het geoccludeerde water over het geadsorbeerde. Welnu, volgens Kolthoff zelf⁷⁾, zijn de insluitsels van des te minder gewicht naarmate de crystallen kleiner zijn, en ze mogen dus bij onze monsters aanmerkelijk geringer zijn geweest dan bij die van zijn leerlingen, terwijl daarentegen bij ons de adsorptie het aanzienlijkst was. Ongewijfeld komt het hierdoor, dat bij onze waarnemingen het discontinue verschijnsel, veroorzaakt door het uitdrijven van het geadsorbeerde water, niet verdoezeld wordt door het continue verschijnsel, veroorzaakt door het uitdrijven van het geoccludeerde water, in tegenstelling met wat zich bij Kolthoff voordoed. Natuurlijk geven wij deze verklaring slechts bij wijze van hypothese, in de hoop, dat ze experimenteel kan worden geverificeerd.

Gaan we nu over tot de adsorptie in oplossingen van loodchloride. Wij hebben volgens drie methoden en door zeven en veertig proeven, welke overeenstemming Kolthoff zoo getroffen heeft, aangetoond, dat het baryumsulfaat én het lood én het chloor in aequivalente hoeveelheden adsor-

³⁾ I. M. Kolthoff, De vorming en eigenschappen van neerslagen; theorie der coprecipitatie II B. Chem. Weekblad 31, 244 (1934).

⁴⁾ L. de Brouckère, loc. cit. blz. 625.

⁵⁾ Dezelfde, Ann. chim. (10), 19, 138 (1933).

⁶⁾ D. Balarew, Kolloid-chem. Beihefte 30, 249 (1930); zie verder zijn samenvattende overzichten in Koll. Z. 64, 91 (1933) en Z. Krist. (A) 89, 268 (1934).

⁷⁾ I. M. Kolthoff, J. Phys. Chem. 36, 860 (1932); I. M. Kolthoff en E. B. Sandell, ibid. 37, 156, 723 (1933).

beert⁸⁾). Kolthoff stelt tegenover onze resultaten twee getal-waarden, bij hem door Noponen verkregen, welke aantoonde, dat de Ba^{++} -ionen van het crystal door Pb^{++} -ionen vervangen kunnen worden, welk verschijnsel trouwens nooit werd betwist, gegeven de isomorphie van de sulfaten der beide metalen. Maar de quaestie is, te weten te komen of deze uitwisseling, die met de eigenlijke adsorptie niets heeft uit te staan, het enig opspoorbare verschijnsel is, of het niet gepaard gaat met vastlegging van loodchloride aan het oppervlak en, voor het geval beide verschijnselen gelijktijdig zouden optreden, in welke onderlinge verhouding dit geschiedt.

In ons eerste antwoord aan Kolthoff hebben wij hieromtrent gezegd, dat bij onze proeven de uitwisseling in quaestie zeker minder dan 3 % bedroeg. Dit bewijst eens te meer, dat het woord zeker met groote voorzichtigheid gehanteerd moet worden, want bij nadere beschouwing van onze resultaten, die alle gepubliceerd zijn, is het ons gebleken, dat een aanzienlijkere uitwisseling zeer wel door de drie gebruikte meetmethoden doorgelaten zou kunnen worden. Want inderdaad, de eerste dier methoden bestond uit het doen uiteenvallen van de vaste stof en het bepalen van het chloor- maar niet van het loodgehalte⁹⁾. De tweede kwam neer op het oplosbaar maken van de oppervlakte-laag door herhaald digereeren met zuiver water en het bepalen ditmaal van in oplossing gegaan chloor én lood¹⁰⁾. Maar het is mogelijk en zelfs waarschijnlijk, dat bij dit digereeren het geadsorbeerde loodchloride veel sneller wordt weggespoeld dan het door uitwisseling vastgelegde lood, zoodat het laatste aan onze metingen onttrokken kan zijn. Onze derde methode ten slotte, berustend op meting van het geleidingsvermogen van de vloeibare phase¹¹⁾, leende zich al even zeer kwalijk tot het doen uitkomen van een eventuele substitutie van lood door baryum, daar het aequivalent-geleidingsvermogen der beide chloriden niet meer dan 3 %¹²⁾ scheelt. Men zou dus in een oplossing van loodchloride het tiende deel van het lood door baryum kunnen vervangen, zonder dat het geleidingsvermogen meer dan 0.3 % verandert. De vermindering van 5.65 %, die wij waargenomen hebben voor het geval van 0.001-m oplossingen, de eenige die Noponen schijnt te hebben bestudeerd, vertegenwoordigt meer dan het dubbele van wat een volledige vervanging van het lood in oplossing door baryum zou opleveren. Het is dus duidelijk, dat het uitwisselings-effect hier tegenover het effect van de eigenlijke adsorptie mag verwaarloosd worden.

Voegen we hieraan toe, dat de mate van vervanging van baryum aan het oppervlak door lood bij ons geringer moet zijn geweest dan bij Noponen. Wij hebben n.l. onze oplossingen steeds met baryumsulfaat verzadigd, zoodat ze bij den aanvang der proeven rijker aan baryum waren dan die van Noponen. Hieruit blijkt dus duidelijk — dit volgt trouwens uit een formule, die in het antwoord van Kolthoff voorkomt —

dat in dit geval de uitwisseling caeteris paribus bij hem meer uitgesproken moet zijn dan bij ons.

Maar Kolthoff voegt er aan toe, dat bij hem „het baryumsulfaat zelfs niet een spoor chloride absorbeerde”. Deze verzekering lijkt echter in strijd met zijn eigen getal-waarden. Als Kolthoff n.l. zegt, dat 7.40 g $BaSO_4$ 0.00 millimolen¹³⁾ chloor vasthouden, beteekent dat, naar wij meenen, niet dat de hoeveelheid geadsorbeerd chloor strikt nul is, maar dat zij lager is dan 0.005 millimol, wat ons feit dat zij volgens onze proeven slechts 0.0037 zou moeten bedragen, zoo men in rekening brengt, dat het specifieke oppervlak van het monster baryumsulfaat, door Noponen gebruikt, (6 m²) precies 10 × kleiner was dan dat van ons monster (60 m²), bevestigt¹⁴⁾.

Trouwens, de hoeveelheden „geadsorbeerd” lood (0.0448 millimol) en opgelost baryum (0.040 millimol), door Noponen gevonden, schelen ca. 0.005 millimol, en dit verschil, dat Kolthoff aan een fout van 12 % in de baryum-bepalingen toeschrijft, zou wel eens juist de hoeveelheid door adsorptie vastgehouden loodchloride kunnen vertegenwoordigen, want, merkt wel op, het is van de orde van grootte, die we voorzagen (0.005 in plaats van 0.004 millimol).

Noponen's resultaten spreken dus in geen deele de onze tegen, maar zouden integendeel blijken te bewijzen, dat in Minneapolis zoowel als in Brussel een echte adsorptie van loodchloride gesuperponeerd is op de ionen-wisseling, die uit de isomorphie werd voorzien. De twee verschijnselen, adsorptie en uitwisseling, blijken overigens met verschillende snelheid te verlopen. Het adsorptie-evenwicht werd bij onze proeven in minder dan acht uur bereikt, terwijl de uitwisseling, volgens Kolthoff, maandenlang, wellicht zelfs jaren voortgaat.

Wat betreft het algemeen voorkomen van de „uitwisselingsadsorptie”, vergist Kolthoff zich, als hij gelooft dat wij hem het denkbeeld toeschreven dat de adsorptie van electrolyten altijd door een mechanisme van dien aard zou geschieden: wij schreven niet „altijd (toujours)” maar „voornamelijk (surtout)”, wat in geen deele misleidend is. Kolthoff heeft inderdaad dikwijls verzekerd — hij herhaalt het zelfs in het hieraan voorafgaande stukje — dat hij niet heeft aangenomen, maar bewezen, dat dit verschijnsel zeer veelvuldig voorkomt. Welnu, de enkele resultaten die hij over dit onderwerp gepubliceerd heeft¹⁵⁾, zouden ten hoogste aantoonen, dat de uitwisselings-adsorptie in sommige bijzondere gevallen kan voorkomen (vorming van een weinig oplosbare verbinding). Wij moeten wachten tot dit werk vollediger voor ons ligt,

¹³⁾ Wij betreuren dat Kolthoff, na gezegd te hebben dat de chloor-bepalingen tot op minder dan 0.2 % nauwkeurig vericht zijn, niet de derde en hoogere decimalen heeft opgegeven, zooals hij dit bij baryum en lood heeft gedaan.

¹⁴⁾ In onze proeven met betrekking tot 0.001-m oplossingen, adsorbeerde 1 g baryumsulfaat 0.005 millimol loodchloride; 7.40 g van een adsorbens met 10 maal zoo klein oppervlak zouden dus caeteris paribus $0.1 \times 0.005 \times 7.40 = 0.0037$ millimol moeten vasthouden.

¹⁵⁾ I. M. Kolthoff met Ch. Rosenblum, J. Am. Chem. Soc. 55, (1933); met Ch. Rosenblum en W. Fischer, ibid. 56, 832 (1934); met E. B. Sandell, ibid. 55, 2170 (1933); met W. D. Larson, ibid. 56, 1881 (1934).

⁸⁾ L. de Brouckère, J. chim. phys. 26, 250 (1929).

⁹⁾ cf. J. chim. phys. 26, 264 (1929), tabel* (directe methode door desaggregatie).

¹⁰⁾ loc. cit., tabel XXII (directe methode door digestie).

¹¹⁾ loc. cit., tabel XXIII (indirecte methode).

¹²⁾ $2 = 134.5$ voor $BaCl_2$ en $= 138.5$ voor $PbCl_2$ volgens Internat. Crit. Tables VI, 231, 233.

om het in details te kunnen behandelen. Maar zelfs als de conclusies definitief mochten zijn verkregen, zou het niet minder waar blijven, dat wij hebben gevonden, dat in het geval van adsorptie aan baryumsulfaat bij vijftien verschillende halogeniden aequivalente hoeveelheden anion en kation worden vastgehouden. Wij gelooven dus niet te veel te beweren, als we zeggen, dat het bestaan van de „moleculaire” of „eigenlijke adsorptie” evenzeer een welbewezen experimenteel feit is.

Als laatste tegenstrijdigheid, ten slotte, tusschen zijn werk en het onze, noemt Kolthoff het volgende: baryumsulfaat, geschud met een 3-n oplossing van kaliumchloride, zou bij hem twaalf en bij ons slechts vijf wasschingen vergen om geheel van de imbibitievloeistof bevrijd te zijn. Kolthoff zal ons zeker toeven, dat deze tegenspraak voldoende kan worden verklaard door het feit, dat bij hem 5 gram en bij ons slechts 1 gram neerslag werden weggewassen.

Resumeerend, hebben wij getracht objectieve verklaringen te geven van de tegenstrijdigheden, door Kolthoff aangegeven tusschen zijn onderzoekingen en de onze. Deze verklaringen zullen wellicht, na experimenteel te zijn gecontroleerd, min of meer diepgaand moeten worden gewijzigd. Deze discussie heeft dan in elk geval aangetoond, dat, wanneer afwijkingen schijnen te bestaan tusschen twee reeksen werk, het geenszins noodzakelijk is, onmiddellijk de nauwkeurigheid van een der beide groepen resultaten in twijfel te trekken. Het is dienstiger, eerst de oorzaak van de tegenstrijdigheden te onderzoeken en den strijd door geschikte experimenten te beslechten.

Brussel, Vrije Universiteit, Faculteit der Wetenschappen, Mei 1936.

Discussie gesloten. — Red.

613.2(54)

HET DIEET DER SIKHS.

Op de Voedingsmiddel-Conferentie van 17 April j.l. heeft Prof. Wolff in zijn inleiding melding gemaakt van de onderzoekingen van McCarrison en er op gewezen, dat de Sikhs (een volk in Britsch-Indië) dank zij de doelmatige voeding een zoo bij uitstek krachtig en gezond volk zijn. Volgens McCarrison behooren de Sikhs tot de fijnste rassen ter wereld.

Het ligt voor de hand en het is natuurlijk de moeite waard onder die omstandigheden te vragen, hoe hun voeding dan wel is samengesteld, op welke vraag door Prof. Wolff werd geantwoord, dat deze in hoofdzaak uit dierlijk eiwit bestaat (vleesch, melk en kaas). (Zie blz. 312 van dezen jaargang van het Chem. Weekblad).

Gaarne nog wat meer er van willende weten, heb ik naar de origineele gegevens van McCarrison gezocht, met het resultaat, dat ik thans voor mij heb liggen een drietal in druk verschenen lezingen van McCarrison over „Nutrition and National Health”, door hem in Februari '36 gehouden voor „The Royal Society of Arts” en aldaar verkrijgbaar (John Str., Adelphi, London W.C., 2S 6D). Uit de vele daarin vervatte interessante gegevens citeer ik alleen iets over de voeding der Sikhs. Deze bestaat volgens

McCarrison uit „chapattis” (dat zijn volkoren-cakes uit versch gemalen grof tarwemeel), boter, melk, peulvruchten, versch rauw plantaardig voedsel ad libitum en éénmaal per week een kleine portie versch vleesch met been; bovendien fruit.

Bij zijn voederproeven met ratten is aan McCarrison gebleken, dat bij het weglaten van de melk spoedig ziekteverschijnselen begonnen op te treden, speciaal indien tegelijkertijd het verbruik van het versche plantaardige voedsel werd beperkt (de spatieering is van mij). Uit deze laatste bevindingen moeten we wel den indruk krijgen, dat het rauwe plantaardige voedsel een nog belangrijker factor in het Sikh's diëet is dan de melk.

McCarrison haalt nog het oordeel van McCollum aan, die ook het groene blad naast de melk als een zeer bijzondere voedingsfactor prijst, en hij acht het ongewenscht het vleesch als voedingsmiddel bijzonder aan te bevelen.

Dit alles zou wel de bijzondere aandacht verdiend hebben van de bezoekers der Voedingsmiddel-Conferentie, en het is jammer, dat zij met een zoo geheel anderen indruk naar huis zijn gegaan.

W. F. HESSELINK.

BOEKAANKONDIGINGEN.

615.531(022)

K. Schulze, Die Herstellung und Prüfung homöopathischer Arzneimittel, eine Anleitung für das Apotheken-Laboratorium. Dresden, Leipzig, Verlag Th. Steinkopff, 1936, 92 Seiten mit 21 Abbildungen, 15 × 22 cm, RM. 4.50.

In zijn „Geleitwort” maakt Prof. Sabalitschka er opmerkzaam op, dat de taak van den apotheker bestaat in het gereedmaken der aangeboden recepten, 't zij allopathisch, 't zij homoeopathisch, doch niet in kritiek op een der geneeswijzen. In dit boekje is daarvan dan ook haast niets te vinden. Het behandelt uitsluitend de techniek der bereiding en de receptuur.

Het 1e deel bevat een historische inleiding en een bespreking van den toestand in Duitschland voor en na het verschijnen van de Homoeopathische Pharmacopee in 1934.

Het 2e deel bespreekt de bereiding der geneesmiddelen (38 blz.) en het 3e deel het onderzoek ervan (30 blz.), waarbij een uitgebreid gebruik gemaakt wordt van de capillairanalyse en wel speciaal in ultraviolet licht.

Daar het in 1913 verschenen Nederl. Homoeopathische Artsenijboek, evenals de bekende leerboeken der recepterkunde, slechts weinig gegevens bevatten omtrent de in het voorgaande besproken onderwerpen, kan dit boekje van den zeer ervaren schrijver slechts aanbevolen worden.

P. J. A. Esser.

* * *

543(024):64

C. K. Tinkler and H. Masters, Applied Chemistry, a Practical Handbook for Students of Household Science and Public Health, Vol. 1, Water, Detergents, Textiles, Fuels, etc. The Technical Press Ltd., London, 1935, 296 pp., 15 × 22 cm, geb. 15/-.

Ofschoon dit boek voornamelijk geschreven is voor een driejarigen cursus ter verkrijging van een Engels diploma in het Huishouden en de Sociale Wetenschap, bevat het toch ook voor chemici vele lezenswaardigheden. Achtereenvolgens worden uitvoerig besproken: water-onderzoek, onthardingsmiddelen, zeep, textielvezels, bleekmiddelen, ontvlekkingsmiddelen, lucht- en gasanalyse,

vaste, vloeibare en gasvormige brandstoffen en verven, vernissen en glazuren. Van de analyse van de meeste huishoudelijke stoffen zijn duidelijke voorschriften opgesteld.

J. M. G. Henrar.

* * *

355:72(022)

A. H. van Leeuwen (architect B.N.A.) en H. Sangster (ingenieur-architect), Schuilplaatsen en beveiliging tegen luchtaanvallen. Met een woord vooraf van Zijne Excellentie Mr. J. A. de Wilde, Minister van Binnenlandsche Zaken. A. W. Sijthoff's Uitgeversmaatschappij N.V., Leiden, 1936, 70 blz. met 51 fig. en 3 platen, 17 × 25 cm, f 1.40, in cartonnen band f 1.65.

Dit boekje bevat vrijwel niets, wat den scheikundige kan interesseeren; het is in de eerste plaats voor bouwkundigen bedoeld. Het geeft eenvoudige en duidelijke beschrijvingen van de constructie van gasdichte vluchtelders en andere schuilplaatsen en van de versterking van daken en bovenverdiepingen tegen branden brisantbommen. Vele figuren verduidelijken de constructiedetails en het geheel bevat vele goede raadgevingen. Er is ook een teekening van den eersten vluchtelder, te 's-Gravenhage, opgenomen. Het figuurtje op blz. 32, waarin grafisch de daling van het zuurstofgehalte en de stijging van het koolzuurgehalte en van de temperatuur en vochtigheid in niet ververschte lucht is aangegeven, blijkbaar bedoeld bij een beschikbare ruimte van 1 m³ per persoon, is het eenige, dat den chemicus belangstelling kan inboezemen, ofschoon uitteraard de toelichting aangaande het onregelmatig verloop der lijnen ontbreekt.

Het boekje heeft helaas in den huidige tijd vol dreigementen voor alle burgers belang en alle bouwers en constructeurs mogen de wenken ter beveiliging ter harte nemen.

A. Slingervoet Ramondt.

* * *

667.626 + 667.56(022)

Carl Becher Jr., Farben für Schulgebrauch. Aquarellfarben, Malstifte, Zeichenkohle und Schulkreide. Overdruk uit de Seifensieder-Zeitung, Bd. 62. Augsburg, Verlag für chemische Industrie H. Ziolowsky G.m.b.H., 1935, 30 pp., 14 × 18 cm, RM. 1.—.

De schrijver geeft een overzicht van de bereiding van waterverf, kleurekrijt, houtskool en schoolekrijt. Enkele recepten worden gegeven, terwijl de moeilijkheden, die zich bij de fabricage kunnen voordoen, besproken worden.

Het is een nuttig werkje voor dengene, die zich over de vervaardiging van deze artikelen eenigszins wil oriënteren.

E. F. M. Schrijver.

* * *

621.43(022)

W. Friedhoff, Gas- en Oliemotoren, 1. De Dieselmotor, 13 × 20 cm, 26 pp., 7 fig., 4 uitlaande platen, f 0.70; 2. De Gasmotor, 13 × 20 cm, 28 pp., 5 fig., 1 uitlaande plaat, f 0.60; 3. Ruwe-olietmotoren, 13 × 20 cm, 24 pp., 2 fig., 4 uitlaande platen, f 0.95. A. E. E. Kluwer, Deventer.

In elk der genoemde deeltjes wordt aan de hand van eenige constructietekeningen, een eenvoudige beschrijving gegeven van een der genoemde motortypen.

Het doel is den volslagen leek eenig idee van werking en principe bij te brengen; van dit standpunt beschouwd kunnen deze opstellen als geslaagd worden beschouwd.

D. J. W. Kreulen.

* * *

660(08)

Dechema-Monographien Nr. 57—66, Band 7. Verlag Chemie, G.m.b.H., Berlin, 1935, 155 pp., 16 × 23 cm, ingen. RM. 5.—.

Van de bekende Dechema-uitgave verscheen een nieuw deel, bevattende 4 voordrachten over het onderzoek op het gebied van de chemische apparatuur, en 6 demonstratievoordrachten, alle gehouden op de Achema in 1934.

Van de eerste reeks zijn vooral de eerste twee belangrijk; prof. A. Eucken geeft een algemeen overzicht over de chemische processen en de eischen, waaraan materiaal en constructie van de apparatuur moeten voldoen. Een punt, dat ook in ons land onderwerp van discussie heeft uitgemaakt, roert prof. Gramberg aan, n.l. hoe de opleiding moet zijn van de chemici, die later in de techniek een plaats zullen vinden, opdat zij zooveel mogelijk voor de hun wachtende taak voorbereid zijn. Ongetwijfeld is het de overweging waard, of er hier niet een mogelijkheid is, om aan kleine industrieën de gelegenheid te bieden een chemicus in dienst te nemen, die voldoende rendabel werk kan verrichten.

De tweede reeks voordrachten behandelt vooral het actuele gebied van de corrosie-bestrijding, door het gebruik van minder aantastbare materialen of van beschermende oppervlaktelagen.

Een 116-tal afbeeldingen toont duidelijk den vooruitgang, die in de laatste jaren bereikt is op het gebied van de chemische apparatuur, en die het resultaat is van talrijke laboratoriumproeven en de met proefinstallaties opgedane ervaring.

Voor ieder, die in de chemische industrie geïnteresseerd is, een belangrijk boekje.

J. P. A. Tuenter.

* * *

545.83 : 546.11 : 546.26(022)

J. Lindner, Mikro-massanalytische Bestimmung des Kohlenstoffes und Wasserstoffes mit grundlegender Behandlung der Fehlerquellen in der Elementaranalyse. Verlag Chemie, G.m.b.H., Berlin, 1935, 381 pp., 56 afb. en 8 tab., RM. 20.—.

In het eerste gedeelte van dit boek behandelt de schrijver zijn, reeds elders gepubliceerde, onderzoeken betreffende de fouten, die veroorzaakt kunnen worden door apparaten en chemicaliën, die bij de elementair-analyse worden gebruikt. Dit gedeelte bevat vele gegevens, die van groot nut kunnen zijn voor diegenen, die moeilijkheden hebben met koolstof-waterstofbepalingen, ofschoon door de uitgebreidheid der behandeling de overzichtelijkheid geschaad wordt.

Het tweede gedeelte behandelt de grondbeginselen en de fouten van de titrimetrische bepaling van koolstof en waterstof, die de schrijver uitgewerkt heeft met het doel, de van ouds beproefde methode met de absorptie-buisjes, te doen verdwijnen. Het water, dat bij de verbranding van de te onderzoeken stof ontstaat, maakt uit naphtyl-oxy-chloorphosphine onder zeer bepaalde omstandigheden zoutzuur vrij, dat getitreerd wordt, terwijl het koolzuur opgevangen wordt in een bekende hoeveelheid gestelde bariet.

In het derde gedeelte worden de apparatuur en de werkwijze besproken.

Deze analysemethode, die uitgevoerd kan worden met hoeveelheden van 4 tot 20 mg, zal, bij voldoende ervaring, voordeel bieden bij micro-analytisch-seriewerk, omdat titreeren een minder tijdroovende handeling is dan het tweemaal wegen van de absorptiebuisjes.

Van de grootere nauwkeurigheid, vooral van de waterstofbepaling, is door referent met hoeveelheden van 20 mg niets gevonden; de analysecijfers waren niet nauwkeuriger dan bij de gewone methode met de absorptie-buisjes.

Dit neemt niet weg, dat het boek zijn nut kan hebben

voor hen, die veel koolstof-waterstofbepalingen moeten doen.

De uitvoering van het boek laat niets te wensen over.

J. J. van der Spek.

* * *

661.25(021)

A. M. Fairlie, Sulfuric Acid Manufacture. Reinhold Publishing Corporation, New York, 1936, 669 pag., 15 × 23 cm, geb. \$ 9.75.

Dit handboek stelt zich tweeërlei taak. In de eerste plaats wil het een overzicht geven over de nieuwe inzichten der chemie, die verband houden met de zwavelzuurfabrikage, speciaal ook over *die* onderwerpen, die op het eerste gezicht op een geheel ander terrein liggen. Hierin is het werk heel goed geslaagd; zoodat de tweede taak, n.l. het opwekken tot eigen researchwerk, zeker ook zal worden vervuld.

Zeer overzichtelijk worden o.a. besproken de ontwikkeling en theorie van de zwavelzuurfabricage, materialen, lodenkamerproces, zuiveren en concentreren, contactproces, controle op het proces, kostenberekening, verschepping enz. Overal spreekt de man uit de praktijk. Hierdoor is de theorie wel eens wat in de verdrukking geraakt. Zo zien we in de formule voor de berekening van „niet omgezet SO₂” op pag. 42 een tweede macht van K_p voorkomen, terwijl dit een eerste machtsfunctie van K_p is.

De uitvoering is keurig. Voorzien van een uitgebreide literaturopgave, veel tabellen en een goede inhoud zal dit werk zijn weg zeer zeker vinden naast Waeser en Lunge, omdat het modern en overzichtelijk is.

C. A. L. Horstmann.

* * *

620.193.27(022)

S. M. Dixon and H. J. Grose, Deterioration of Structures in Sea Water. His Majesty's Stationery Office, London, 1935, 138 pp., 12 s. 6 d.

De inhoud van dit boek bevat de resultaten van een langdurig onderzoek naar den invloed, welke diverse bouwmaterialen ondervinden door de inwerking van zeewater. Gedurende dezen tijd werden onderzoekingen verricht op verschillende plaatsen der aarde.

De resultaten zijn in 4 gedeelten ondergebracht, 1. de conserveering van hout en de aantasting van hout wanneer dit op verschillende wijze was beschermd, 2. de corrosie van onbeschermd staal en ijzer, 3. de bescherming van staal en ijzer door middel van verven, 4. de aantasting van gewapend beton.

Voor de conserveering van hout werden diverse conserveeringsmiddelen gebruikt, zooals creosoot, creosoot in combinatie met organische chloorarseen-, resp. organische arseenverbindingen en de genoemde organische verbindingen opgelost in alcohol of koolwaterstofmengsels. Tevens werden diverse impregneeringsmethoden toegepast, waarbij vooral aandacht geschonken werd aan de z.g. „incising”-methode. Deze laatste methode maakt het mogelijk minder goed impregneerbare houtsoorten behorende tot de Coniferen, zooals Douglas Fir, beter te impregneren door het aanbrengen van evenwijdige ondiepe zaagsneden in het oppervlak.

De voornaamste aantasting werd ondervonden door de Teredo, Limnoria en Chelura.

De proeven hebben aangetoond, dat hout, geïmpregneerd volgens het volcelproces met creosootolie al of niet vermengd met een paar procent 10 chloor- 5.10 dihydrophenarsazine (het z.g. D.M.-oorlogsgas) het best tegen deze organismen werd beschermd.

De invloed van zeewater op verschillende ijzer en staal-soorten, alsmede staallegeeringen, werd bestudeerd, waarbij de corrosie-verschijnselen werden nagegaan, wanneer

de monsters geheel, gedeeltelijk of niet waren ondergedompeld in zeewater. De resultaten op de verschillende proefplaatsen lopen nogal uiteen.

Aangetoond werd, dat een zeer goede bescherming verkregen werd door het ijzer of staal te voorzien van een beschermende laag in den vorm van een asphaltverf of teerlaag. Uitsluitend een bescherming met menie (ijzermenie) bleek de corrosie niet te kunnen tegengaan. Zooals bekend, was het noodzakelijk de proefstukken van te voren van de walshuid of roest te ontdoen, hetgeen door beitsen geschiedde.

Om den invloed van zeewater op beton na te gaan werden proefstukken vervaardigd met verschillende mortelsamenstellingen. De resultaten wijzen uit, dat toevoeging van tras, een vulcanisch product gevonden in Duitschland, als toevoeging aan de mortel, de inwerking van zeewater belangrijk doet verminderen.

Iedere onderafdeeling van dit boek bevat een uitgebreid tabellarisch overzicht der genomen proeven en is voorzien van een korte samenvatting der tot heden bereikte resultaten.

Het geheel is verluchtigd met 131 keurige illustraties.

Aan hen, die zich interesseeren voor het corrosieprobleem kan dit boek dan ook ten zeerste worden aanbevolen, terwijl het eerste gedeelte tevens de volle aandacht verdient van hen, die zich bezighouden met de conserveering van hout, in het bijzonder uit een oogpunt van bescherming tegen paalworm enz.

J. van den Berge.

* * *

615.75(022)

Actualités scientifiques et industrielles No. 253.

Exposés de chimie thérapeutique, publiés sous la direction de E. Fourneau. I. J. Sivadjan: Les fièvres et les médicaments antithermiques. Paris, Hermann & Cie, 1935, 16 × 25 cm, 96 pp., fr. 15.—.

Deze monografie bevat de onderzoekingen van Sivadjan zelf over enkele antipyretisch werkende stoffen. Na een uiteenzetting van de methoden, die hij gevolgd heeft bij het veroorzaken van experimentele temperatuursverhoging, en een bespreking van enkele stoffen, welke hij eveneens voor dit doel heeft gebruikt, geeft de auteur aan, welke proefdieren voor zijn experimenten het meest geschikt waren. Na deze inleiding volgen de resultaten. Hier van verdient vermelding het onderzoek naar den invloed van enkele stoffen op het zenuwstelsel, waarbij Sivadjan o.a. gebruik gemaakt heeft van geluidsreflexen bij gedreseerde ratten. O.i. is dit een niet zeer aanbevelenswaardige methode, aangezien zoo de werkingwijze van het gif, perifeer of centraal, niet kan worden vastgelegd. Een groot aantal grafieken en tabellen verduidelijken den tekst. Bij ieder hoofdstuk is een goed overzicht gegeven van de op het desbetreffende gebied bestaande literatuur, terwijl een ruime, internationale literatuurlijst het werkje besluit. De conclusies van den auteur leveren geen nieuwe gezichtspunten op, terwijl ook de indeeling van de antipyretica op blz. 63 en 64 zeker niet nieuw is. De tekst is hier en daar slordig verzorgd.

Overigens is dit werkje een aardige en lezenswaardige publicatie uit het laboratorium van Fourneau.

J. Ruttink.

CHEMISCHE KRINGEN.

Twentsche Chemische Kring. Den 20 Mei l.l. hield Dr. C. I. Kruisheer in het gebouw van de Hoogere Textielschool te Enschede een lezing voor den Kring over het onderwerp: „Oxydatie en Reductie”.

Spreeker begon met een overzicht te geven van de theorie der oxydatie-reductie-potentialen, waardoor een zooveel helderder inzicht in verschillende oxydatie-reductie-processen wordt verkregen. Vooral is dit ten goede gekomen aan onze kennis van de chemische omzettingen, welke zich in het levend organisme

afspelen. Vele enzymen (waaronder ook verschillende vitaminen en hormonen) zijn reversibele redoxsystemen, welke een onmisbare schakel vormen tusschen andere dergelijke systemen, welke op zichzelf niet spontaan met elkaar zouden reageeren.

De toepassing van de redoxindicatoren (Clark) demonstreerde spr. met een titratie van het ascorbinezuur (vitamine C) volgens Tillmans. Vervolgens behandelde spr. de gekoppelde systemen, waarvan Szent-Györgyi voorbeelden ontwikkeld had. Deze toonde aan, dat een hoog gehalte aan vitamine C steeds vergezeld gaat van een hoog peroxydase-gehalte; als zoodanig kon bijv. het adrenaline (een derivaat van pyrocatechine) dienst doen. Op deze wijze kreeg men het volgende gekoppelde systeem van oxydatie-reductie-reacties: waterstofperoxyde-peroxydase-phenol-ascorbinezuur.

Op het zeer groote belang van dergelijke gekoppelde reeksen van oxydo-reducties in het physiologisch gebeuren was speciaal ook door Kluyver de aandacht gevestigd. Als zoodanig is bijv. te beschouwen de ademhaling, beginnende met de zuurstof-additie aan het haemoglobine (hoewel dit geen feitelijke „oxydatie” is, daar hierbij geen electronentransport, en dus geen potentiaalvorming plaats vindt), en eindigende met de oxydatie van suikers en andere voedingsmiddelen. Ten aanzien van de suikeroxydatie sloot spr. aan bij de beschouwing over de gistingprocessen, welke door Prof. Kluyver in een vorige bijeenkomst was gegeven.

Daarnaast werd zeer in het kort de glycolyse als anaerobe ademhalingsvorm besproken, waarbij ten slotte het groote belang van deze verschijnselen ook in verband met het kankervraagstuk werd aangestipt.

Samenvattend hoopte spr. aangetoond te hebben, dat men er met behulp van de nieuwere inzichten aangaande oxydatie-reductie inderdaad in geslaagd is verschillende verschijnselen, vooral op het gebied van de chemie der levensprocessen, in een algemeener verband samen te vatten, terwijl op dit gebied nog telkens perspectieven worden geopend.

PERSONALIA. ENZ.

Aan de Universiteit te Leiden zijn bevorderd tot doctor in de wis- en natuurkunde: op proefschrift „Chloor- en aethoxy-dinitrophenylmethylhydrazinen en derivaten”, mejuffrouw J. L. Róbert, geboren te Rotterdam, en op proefschrift „Explosiviteit van koelmedia. Vlamtrajecten en explosiegebieden”, de heer A. M. van Deventer, scheikundig ingenieur, geboren te Leiden.

Aan de Technische Hoogeschool te Delft zijn bevorderd tot doctor in de technische wetenschap: op proefschrift „Onderzoekingen over enkele bestanddeelen van de cacao, meer in het bijzonder over eenige daarin voorkomende celwandstoffen”, met lof, mejuffrouw Ch. L. Doppler, scheikundig ingenieur, geboren te Muiden, en op proefschrift „Oxydatie door perazijnzuur van enkele onverzadigde carbonverbindingen” Drs. J. D. Jacobs.

Aan de Universiteit van Amsterdam zijn geslaagd: voor het doctoraalexamen wis- en natuurkunde, hoofdvak chemie de heeren G. J. Muller (met lof) en H. J. Tadema; voor het doctoraal-examen wis- en natuurkunde, hoofdvak pharmacie, mevrouw D. J. ten Hagen—Cramer.

Aan de Technische Hoogeschool te Delft zijn geslaagd voor het ingenieursexamen voor scheikundig ingenieur de dames A. T. H. van der Meulen en E. J. Pilon en de heeren G. Althuisius, P. J. M. van Empelen, G. Gaihorst, P. H. Huisman, A. Jager, C. J. Kip, H. M. A. Klep, H. H. Koppers (met lof), J. Lens van Rijn, W. Postema, W. H. Schoenmaker, A. W. Swets, H. V. Takes, J. H. Velders, G. Verdonk en E. D. Wicherlink.

Aan de Universiteit te Groningen zijn bevorderd tot apotheker mejuffrouw A. W. Stoker en de heeren H. Boonstra, J. A. Fijn van Draat, F. F. van Hulten en W. J. de Jager.

Aan de Universiteit te Leiden zijn geslaagd voor het candidaats-examen wis- en natuurkunde L. mejuffrouw C. L. van den Handel en de heer G. R. D. Rijken.

Aan de Universiteit te Leiden zijn bevorderd tot apotheker mejuffrouw J. J. de Lange en de heeren L. F. J. Hofman, D. C. Kok en T. H. Lie.

Aan de Universiteit te Utrecht is geslaagd voor het doctoraal-examen wis- en natuurkunde, hoofdvak chemie, de heer C. van Ommeren Jr.

Aan de Universiteit te Utrecht is bevorderd tot apotheker mevrouw C. A. Smit—Oudt.

Prof. Dr. L. van Itallie, hoogleeraar in de artsnijbereikunde en vergiftleer aan de Rijksuniversiteit te Leiden, zal Woensdag 1 Juli, namiddags om half drie, zijn afscheidscollege geven in het groot auditorium van de Universiteit. Het huldigingscomité zal een plaquette, door den beeldhouwer J. G. Wertheim te Amsterdam vervaardigd, aanbieden. Na het college zal Prof. van Itallie recipieeren in den hortus botanicus. De plechtigheid is voor iederen belangstellende toegankelijk.

Het Pharm. Weekblad van 20 Juni bevat de openbare es, getiteld „De synthese van geneesmiddelen in verband met de bestanddeelen der natuurlijke grondstoffen, waarmede mejuffrouw Dr. C. G. van Arkel het lectoraat in de pharmaceutische scheikunde aan de Universiteit van Amsterdam heeft aanvaard.

Tot leeraar in de scheikunde aan het Nederlandsch Lyceum te 's-Gravenhage is door directeuren benoemd Drs. A. J. G. Kaptein te 's-Gravenhage.

Tot directeur van den Keuringsdienst van Waren te Maastricht is benoemd Ir. A. E. J. Peek, tweede scheikundige bij den Keuringsdienst van Waren te Zutphen.

Bij Kon. besluit van 5 Juni is, met ingang van 1 Juli, wegens het bereikt hebben van den pensioengerechtigden leeftijd eervol ontslag verleend aan Dr. J. B. M. Coebergh, als hoofdinspecteur voor de volksgezondheid bij den dienst, welke in het bijzonder is belast met de handhaving van de wettelijke bepalingen op de uitoefening van de artsnijbereikunde en van de warenwet en met de zaken rakende de hygiëne van bodem, water en lucht, met dankbetuiging voor de belangrijke diensten, door hem in die functie den lande bewezen.

Bij hetzelfde Kon. besluit is met ingang van 1 Juli op zijn verzoek eervol ontslag verleend aan Dr. J. Vermande, als inspecteur van de volksgezondheid in tijdelijken dienst bij vorengenoemden dienst met dankbetuiging voor de bewezen diensten.

De op de Conferentie te Woudschoten gehouden voordrachten (Dr. Ph. J. Idenburg, De toekomst der academisch gegradueerden; Prof. Dr. J. van Loon, Kan er ten opzichte van de maatschappij universitaire overbevolking zijn? Prof. Dr. J. Kors, De waarde van den academicus afgezien van zijn specifiek maatschappelijke functie. V. Leemans, Universiteit en volk. Mr. N. Stufkens, Universiteit en maatschappij. Prof. Dr. H. R. Kruyt, Reorganisatie van Universiteiten en Hoogescholen) zijn thans in druk verschenen.

Nieuwe Normaalbladen. Door de Hoofdcommissie voor de Normalisatie in Nederland zijn o.a. vastgesteld de volgende normaalbladen en -voorschriften:

N 333. *Symbolen voor eenheden (4e druk).* Korte aanduidingen van eenheden voor maten en gewichten en voor electriciteit, licht, frequentie, geluid, arbeid, e. d. m.

N 1009. *Gewapend-beton-voorschriften (5e druk).* Voorschriften voor materialen, uitvoering, constructie en berekeningen. Aanhangsel, bevattende de normaalbladen voor inrichting van teekeningen van gewapend-betonconstructies en voor keuringsvoorschriften voor cement. N.B. In den 5en druk is het aanvullingsblad verwerkt, welks verschijning reeds vroeger werd bekend gemaakt. Overigens geen wijzigingen.

N 1013. Keuringsvoorschriften voor bitumineuze bouwstoffen. (2e herziene druk). Definities van bitumen, asfaltbitumen, teer en asfalt en toepassingen daarvan. Keuringseisen. Uitvoering der keuringsproeven. Algemeene besteksbepalingen.

Deze uitgaven zijn tegen geringe vergoeding verkrijgbaar bij het Centraal Normalisatie-Bureau, Willem Witsenplein 6, 's-Gravenhage, ook door tusschenkomst van den Boekhandel.

* * *

Door de Technische Afdeling der Internationale Vereeniging voor de rubbercultuur in Nederlandsch-Indië (den Haag, Javastraat 76) is uitgegeven het „Verslag van een reis naar de Vereenigde Staten van Amerika ter bestudeering van de rubber-industrie daar te lande” door Ir. J. G. Fol.

Allen, die belangstellen in de toepassingen van rubber en latex, zij deze brochure ter lezing aanbevelen.

* * *

Nederlandsch Instituut voor Efficiency. De Efficiency-dagen zullen dit jaar worden gehouden op 26 en 27 November a.s. in de Ridderzaal te 's-Gravenhage. Nadere inlichtingen verstrekt het secretariaat, 's-Gravenhage, Willem Witsenplein 6, telef. 774520

* * *

Vde Internationaal Technisch en Chemisch Congres van Landbouwindustrieën. De Internationale Commissie van Landbouwindustrieën, gevestigd te Parijs, waarin een vijftigtal landen zijn vertegenwoordigd, o.a. Nederland, heeft dezer dagen vergaderd op het departement van Handel, Nijverheid en Scheepvaart te 's-Gravenhage. Deze vergadering vond plaats in verband met de voorbereiding van het Vde Internationaal Technisch en Chemisch Congres van Landbouwindustrieën, dat, zooals wij reeds meldde, van 12—17 Juli 1937 te Scheveningen zal worden gehouden en met welks voorbereiding hier te lande een door minister Gelissen benoemde Nationale Commissie van Landbouwindustrieën is belast.

Bij de benoeming van een nieuw bureau der Internationale Commissie werd onze landgenoot Dr. A. A. L. Rutgers, lid van den Raad van State en voorzitter van het Vde congres, bij acclamatie tot voorzitter gekozen. Vervolgens werden de personen aangewezen, die uitgenoodigd zullen worden op het a.s. congres rapporten in te dienen. Tenslotte zijn verschillende wijzigingen in de Statuten der Internationale commissie vastgesteld.

Na afloop der vergadering vond een maaltijd plaats, waarbij behalve door den tafelpresident Dr. A. A. L. Rutgers, het woord werd gevoerd door Prof. J. Pérard uit Parijs, namens de buitenlandse gasten, door het Belgische Kamerlid A. Marien en door den heer M. G. Wagenaar-Hummelink, voorzitter van het Nederlandsche Uitvoerend Comité van het Vde congres. Verscheidene buitenlandse naties waren vertegenwoordigd, o.a. België, Frankrijk, Griekenland, Nicaragua, Paraguay, Spanje, Tsjecho-Slowakije en Zweden.

* * *

De chemie der oorlogsgassen. In den loop van de maand Augustus, of zoo mogelijk nog in de maand Juli a.s., zal verschijnen en bij de Rijksuitgeverij verkrijgbaar worden gesteld: No. 12 van de serie: „Mededeelingen van het scheikundig Laboratorium der Artillerie-Inrichtingen, onder redactie van Ir. A. J. der Weduwen, technoloog bij deze Inrichtingen. Deze „Mededeeling” is een geheel nieuwe en zeer uitgebreide bewerking van Nr. 6 „De Chemie der Oorlogsgassen”, welke in 1928 in bovengenoemde serie is verschenen en bevat in hoofdzaak de stof, die de leeraar in de chemie bij de Militaire Gasschool, Dr. A. P. J. Hoogeveen, bij zijn lessen behandelt. Achtereenvolgens worden besproken: Rook en nevels; oorlogsgassen; gasdichte kleeding; brandstichtende middelen en actieve kool. Het grootste gedeelte van het boek is gewijd aan de oorlogsgassen. Uitvoerig zijn de eigenschappen dezer verbindingen beschreven, terwijl men er een korte uiteenzetting in aantreft van de bereidingsmethoden en gegevens omtrent kwalitatieve en kwantitatieve bepalingen. Voorts bevat het werk hoofdstukken, waarin het verband tusschen chemische structuur en physiologische werking nader wordt nagegaan en waarin eenige gegevens over nieuwe oorlogsgassen voorkomen. Hoewel het boek in hoofdzaak voor den scheikundige is samengesteld, kan de aanschaffing ook aan anderen, die zich op het terrein van gasbescherming bewegen en aan leeraren in de scheikunde aan H.B.S. of lyceum ten eerste worden aanbevolen. De prijs van het in linnen band gebonden boekwerk, dat pl.m. 144 bladzijden beslaat, bedraagt f 3.—, franco. Bij voorkeur bestelle men door gelijktijdige overschrijving der kosten op postrekening 39500 van de Rijksuitgeverij. Toezending volgt dan onmiddellijk na het verschijnen. Spoedige bestelling is wel gewenscht, daar de oplaag zeer beperkt is.

* * *

Institut International de Documentation. Op de conferentie, die te 's-Gravenhage op 10 en 11 Augustus a.s. zal plaats vinden, worden o.a. de volgende rapporten in discussie gebracht: Dr. S. C. Bradford, The organization of a library service in science and technology. E. Lancaster Jones, The evolution of a cooperative classified bibliography of science and technology. J. J. Roeloffs Valk, Literature research service of the Netherlands Institute for Documentation and Registration. Dr. S. C. Bradford, The cataloguing of publications of societies and corporate bodies. Dr. O. ten Have, Improving documentation by the aid of the management research groups of the Netherlands Institute of Efficiency. G. A. A. de Voogd, Documentation as part of an administrative organization. Ir. F. Donker Duyvis, La systématisation dans les archives. Ir. F. Donker Duyvis, Das Problem der dynamischen und statistischen Periode in der Dokumentation. Dr. J. Böeseken, Diazotypie. A. Bargillat, Le microfilm. Dr. L. Bendikson, Some phototechnical methods for the preservation and restoration of the contents of documents. Prof. Dr. G. van Iterson, On the preparation and reading of micro-reproduction of printed matter. Watson Davis, Scientific publication and bibliography. Documentation Institute of Science Service.

Nadere inlichtingen over lidmaatschap en abonnement op de I. I. D. Communications, waarin alle rapporten verschenen of zullen verschijnen, geeft het Bureau, Willem Witsenplein 6, 's-Gravenhage.

TER BESPREKING ONTVANGEN BOEKEN

(aanvragen te richten tot de redactie).

Vom Wasser, ein Jahrbuch für Wasserchemie und Wasserreinigungstechnik, X. Band, 1935. Verlag Chemie, G.m.b.H., Berlin, 1936, 330 pp., 132 fig., RM. 17.25.

W. Gerlach und E. Riedl, Die chemische Spektralanalyse, III. Teil, Tabellen zur qualitativen Analyse. Verlag Leopold Voss, Leipzig, 1936, 151 pp.

Jaarverslag 1935 van de Commissie inzake Watervcontreiniging en het Rijksinstituut voor Zuivering van Afvalwater. Algemeene Landsdrukkerij, den Haag, 1936, 92 pp., f 1.—.

C. Oppenheimer, Einführung in die allgemeine Biochemie. Leiden, A. W. Sijthoff's Uitg.-Mij. N.V., 1936, 227 pp., f 7.20, geb. f 8.10.

G. W. C. Kaye and T. H. Laby, Tables of physical and chemical constants and some mathematical functions, 8th ed. Longmans, Green & Co., London, 1936, 162 pp., geb. 14.—.

F. Krczil, Kieselgur, ihre Gewinnung, Veredlung und Anwendung, Verlag F. Enke, Stuttgart, 1936, 197 pp., RM. 15.60.

Ergebnisse der Agrikulturchemie, ein Jahrbuch für landwirtschaftliche Chemie, 4. Band, 1935, Verlag Chemie, G.m.b.H., Berlin, 1936, 229 pp., geb. RM. 12.—.

WIJ ONTVINGEN

de jaarverslagen over 1935 van:

De keuringsdiensten van waren van de gemeente Utrecht, van het keuringsgebied Arnhem, van het gebied Rotterdam, van het gebied Breda en van Friesland; van de N.V. Nederlandsche Gist- en Spiritusfabriek; van de Vereeniging van Vernis- en Verf-fabrikanten en Handelaren in Nederland; van de N.V. Utrechtsche Asphaltfabriek v/h firma Stein en Takken; van het Botercontrôlestation Zuid-Holland; van het Kaascontrôlestation Zuid-Holland voor Volvette Kaas; van het Contrôlestation voor Melkproducten; van het Kaascontrôlestation Zuid-Holland-Brabant; van de Nederlandsche N.V. Fransch-Hollandsche Oliefabrieken Nouveaux Etablissements Calvé-Delft; van het Kaascontrôlestation „Friesland”; van de N.V. Lijm- en Gelatinefabriek „Delft”; van het Rijksbureau voor Onderzoek van Handelswaren; van de N.V. Koninklijke Pharmaceutische Fabrieken voorheen Brocades-Stheeman & Pharmacia; van de Stichting „Fonds voor de Normalisatie in Nederland”; van het Botercontrôlestation Noord-Holland; van het Kaascontrôlestation Noord-Holland; van de N.V. Maatschappij voor Zwavelzuurbereiding voorheen G. T. Ketjen & Co. en van de Kon. Ver. Koloniaal Instituut.

Deze verslagen worden gaarne aan belangstellenden afgestaan.

CORRESPONDENTIE, ENZ.

Tackol. Naar aanleiding van de in deze rubriek (13 Juni) opgenomen vraag deelt de Rijksrubberdienst te Delft mede, dat Tackol een mengsel is van verschillende harsoorten en oliën. Het wordt gebruikt als „softener” in de rubberindustrie, speciaal bij rubbermeng-

sels, welke in hoofdzaak uit geregenereerde rubber zijn samengesteld. Het mengsel wordt erdoor vergemakkelijkt en versneld en het ongevulcaniseerde product verkrijgt een grootere kleefkracht. Het wordt in den handel gebracht door de Monsanto Chemical Works Ltd., U.S.A.; vertegenwoordiger voor Nederland is de N.V. Pieter Schoen & Zoon, Zaandam.

* * *

Men kan gratis een exemplaar ontvangen van het Achema-Jahrbuch 1935/36 (Berichte über Stand und Entwicklung des chem. Apparatewesens), indien men bij de aanvraag aan Dechema (Deutsche Gesellschaft für chem. Apparatewesen), Berlin W 35, Potsdamer Strasse 103^a, drie internationale antwoordbewijzen zendt.

VOLONTAIRSPLAATSEN DOOR BEMIDDELING DER COMMISSIE VOOR TEWERKSTELLING EN CRISISFONDS.

De Commissie voor Tewerkstelling en Crisisfonds, Keizersgracht 732, Amsterdam C (spreekuur: Maandag en Donderdag van 1 tot 2 uur) maakt afstudeerende chemici opmerkzaam op de gelegenheid tot overleg met haar voor het vinden van een volontairsplaats in werk op door hen gewenscht gebied.

Verscheidene laboratoria hebben zich reeds bereid verklaard een of meer volontairsplaatsen beschikbaar te stellen, vele anderen zullen dit vermoedelijk doen, wanneer de Commissie daarom ten behoeve van een werklozen chemicus zou verzoeken. *Zoo noodig kan de Commissie in de door volontairs gemaakte onkosten bijdragen of zelfs een bescheiden tegemoetkoming in levensonderhoud geven.*

Het aantal practicanten bedroeg in April 29, van wie werkzaam in Hoogeschoollaboratoria 17, in praktijklaboratoria 9, in fabrieken 3.

B. Anorg.-chem. lab der Universiteit, Hugo de Grootstraat 27, Leiden. Directeur: Prof. Dr. A. E. van Arkel. Onderwerp: algemeene problemen der ionentheorie, speciaal niet-waterige oplossingen. Afdeling Dr. W. P. Jorissen; onderwerpen: explosieve reacties, autoxydatie, geïnduceerde oxydatie, brand en explosie doovende middelen. Schriftelijke aanmelding bij Prof. van Arkel, resp. Dr. Jorissen en bij de Commissie T. & C.

E. Histologisch lab. der Gemeentelijke Universiteit van Amsterdam, Sarphatistraat 108, Directeur: Prof. Dr. G. C. Heringa. Onderwerp: gedrag van kleurstoffen aan weefseloppervlakken en grensvlakken. Schriftelijke aanmelding bij Prof. Heringa en bij de Commissie T. & C.

H. Laboratorium voor technische botanie, Poortlandlaan 67, Delft. Onderwerp: Anisotrope zwellings. Schriftelijke aanmelding bij Prof. Dr. G. van Iterson Jr., Delft en bij de Commissie T. & C.

J. Laboratorium der Nederlandsche Handels-Hoogeschool, Pieter de Hoochweg 122, Rotterdam. Medisch-chemisch onderwerp, verband houdende met de vetstofwisseling. Schriftelijke aanmelding bij Prof. Dr. P. E. Verkade en bij de Comm. T. & C.

K. Scheikundig laboratorium der Koninklijke Militaire Academie, Singelstraat 10, Breda. Onderwerp in overleg te kiezen, betrekking hebbende op: explosieve stoffen, metaallallages, smeermiddelen, water, mortels, verfstoffen. Schriftelijke aanmelding bij Prof. Ir. W. Th. Clous en bij de Commissie T. & C.

L. Laboratorium voor org. scheikunde der technische Hoogeschool, Westvest 9, Delft. Directeur: Prof. Dr. Ir. J. Böeseken. Onderwerp: in overleg met den practisant te kiezen op het gebied der organische scheikunde. Schriftelijke aanmelding bij Prof. Böeseken en bij de Commissie T. & C.

P. Lab. voor de medisch-veterin. chemie, Univ. Utrecht (Biltstraat 172). Directeur: Prof. Dr. B. Sjollem. Onderwerp: micro-analytische methoden in verband met biochemische onderzoekingen, keuze na overleg. Schriftelijke aanmelding bij Prof. Sjollem en bij de Commissie T. & C.

Q. Scheikundig laboratorium der Vrije Universiteit, de Lairessestraat 174, Amsterdam. Leider: Prof. Dr. Ir. J. Coops. Onderwerp: organisch-preparatief werk. Schriftelijke aanmelding bij Prof. Coops en bij de Commissie T. & C.

S. Nederlandsch Visscherij-Proefstation, Maliebaan 103, Utrecht. Directeur: Dr. J. Olie. Onderwerp: Voortzetting van de onderzoekingen omtrent het prepareren van vischnetten. Schriftelijke aanmelding bij Dr. Olie en bij de Commissie T. & C.

V. Lab. voor fysische chemie en colloidchemie der Landbouwhoogeschool, Heerenstr. 16, Wageningen, Dir.: Dr. H. J. C.

Tendeloo. Onderwerp in overleg met den practisant te kiezen, hetzij algemeen fysisch- of colloid-chemisch of op het gebied der bodem-colloïden. Schriftelijke aanmelding bij Dr. Tendeloo en bij de Commissie T. & C.

W. Keuringsdienst van Waren te Zutphen. Onderwerp, verband houdend met het onderzoek van levensmiddelen (één of twee volontairsplaatsen). Schriftelijke aanmelding bij den Directeur van den Keuringsdienst of bij de Commissie T. & C.

X. Instituut voor Tropische Hygiëne, Mauritskade 57, Amsterdam. Onderzoek naar de samenstelling van de koolhydraten der kapselbacteriën. Aanmelding bij Prof. Dr. E. P. Snijders of bij de Commissie T. & C.

Aan leiders van laboratoria, die plaatsen voor practicanten beschikbaar hebben, wordt verzocht dit aan de Commissie te melden onder inzending van een bericht ter opneming in deze rubriek.

VRAAG EN AANBOD.

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

Ter overneming gevraagd:

A. A. van der Dussen, Stofontploffingen; dissertatie Leiden, 1933. Zeiss Universal- (eventueel boter-) refractometer.

Ter overneming aangeboden:

Beythien, Laboratoriumsbuch für den Nahrungsmittelchemiker, 1931.

Elsner-Plücker, Die Praxis des Chemikers, 9. Aufl., 1924.

Grün, Analyse der Fette und Wachse; I, 1925; II, 1929.

Moeller-Griebel, Mikroskopie der Nahrungs- und Genussmittel, 3. Aufl., 1928.

Holleman, Anorg. Chemie, 8ste druk.

Hodgman-Lange, Handbook of Chemistry and Physics, 14th ed. Schuurman, De bacteriophaga, een ultramicrobe (het phenomeen van d'Herelle), 1925.

Octrooi en merk, 1927 t/m 1932, in afl.

De ingenieur (afd. werktuigb.), 1928 t/m 1933, geb., ook afz.

Polytechnisch Weekblad, 1927 t/m 1932 geb., ook afz.

Refractometer.

Boterrefractometer.

Microscoop.

Astronomische kijker.

Episcoop.

Laboratorium-inventaris.

Treadwell I en II, 1916.

Van der Werth, Neuere Sulfonierungsverfahren, 1932.

F. Amelink, Schema voor de microchemische identificatie van alcaloïden, dissertatie, 1928.

S. H. Bertram, Bereiding en onderzoek van eenige oliezuuren.

Chemische termen.

Het genootschap „Onze Taal” heeft in het nummer van Mei van zijn tijdschrift een bericht opgenomen met betrekking tot de resultaten van zijn enquête ten aanzien van de chemische termen (een enquête, welke het heeft gehouden naar aanleiding van een opwekking daartoe van zijn lid Dr. A. van Raalte). Het heeft toen medegedeeld, dat het veel belangstelling had gevonden, o.a. bij Dr. W. P. Jorissen en Dr. E. H. Büchner.

De besprekingen, welke sindsdien hebben plaats gehad, hebben geleid tot de vorming van een commissie, bestaande uit:

Dr. J. H. de Boer, Eindhoven;

Dr. E. H. Büchner, Amsterdam;

Dr. W. P. Jorissen, Leiden;

Dr. G. J. van Meurs, Dordrecht en

Dr. A. van Raalte, Amsterdam,

allen leden van het Genootschap „Onze Taal”.

Deze commissie zal zich belasten met de bewerking van de gegevens, welke de beoefenaars van de chemische wetenschap zullen verstrekken en zij noodigt thans belangstellenden uit, hun opmerkingen met betrekking tot de chemische termen, die h.i. verbetering behoeven, toe te zenden.

Bij de commissie is een plan in overweging tot het vaststellen van de ergste barbarismen in de jongste chemische literatuur, omtrent welke vervanging zij voorstellen aan „Onze Taal” zal doen.