

CHEMISCH WEEKBLAD

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

Redactie-Commissie: Dr. C. A. Lobry de Bruyn, voorzitter, Dr. T. van der Linden, secretaris, Dr. C. Groeneveld,
Dr. Ir. J. A. M. van Liempt, M. D. Rozenbroek en Prof. Dr. J. P. Wibaut.

Verantwoordelijk Redacteur: Dr. T. VAN DER LINDEN, 's-Gravenhage, tel. 721636.

Redactie-bureau: 's-Gravenhage, Willem Witsenplein 6, telefoon 774520.

N.V. D. B. CENTEN's Uitgevers-Maatschappij, Amsterdam-C., O.Z. Voorburgwal 115, telefoon 48695,
postrekening 39514.

INHOUD: Mededeelingen van het Secretariaat. — Aangeboden betrekkingen, werk, subsidies, enz. — Gevraagde betrekkingen. — Snelle publicatie. — Drs. N. A. Brunt, Reacties tusschen gassen en vaste stoffen. — Huldiging Prof. Dr. A. Smits. — J. H. van der Meulen, De analyse van zinkgroen en zinkgeel. — Personalialia, enz. — Ter bespreking ontvangen boeken. — Correspondentie, enz. — Vraag en Aanbod. — Economische berichten.

MEDEDEELINGEN VAN HET SECRETARIAAT DER
NEDERLANDSCHE CHEMISCHE VEREENIGING
(Willem Witsenplein 6, 's-Gravenhage, telefoon 774520,
postrekening 7680).

VERBETERINGEN EN AANVULLINGEN VAN DE LEDENLIJST 1940.

- Blz. 26: Beets (drs. M. G. J.), Amsterdam-Z., J. M. Coenen-
straat 25, ass. lab. voor org. chemie Gem. Universiteit.
.. 28: Beuzekom (W. J. C. van), chem. cand., Oosterhout
(N.Br.), de Laan 25.
.. 29: Blumendal (Mej. Dr. H. B.), Leeuwarden, Spanjaards-
laan 102b.
.. 30: Boer (Dr. J. H. de), Eindhoven, Poiterslaan 22.
.. 35: Cohen (I. S.), ap., Rotterdam-C., Graaf Florisstraat 32a.
.. 41: Eenhoorn (F.), chem. cand., den Haag, Waalsdorper-
weg 51.
.. 43: Frencken (Dr. H.), Roermond, Hendrik Luytenstraat 8.
.. 46: Grotepass (Dr. W.), Utrecht, Kanaalweg 134.
.. „ Grunbaum (Dr. A.), Amsterdam-W., Vondelstraat 74,
cons. a.h. pathologisch lab. der Gem. Univ.
.. 47: Haaijman (Dr. P. W.), Eindhoven, Kievitlaan 1, scheik.
b.d. N.V. Philips' Gloeilampenfabr.
.. 49: Hekker (Ir. Th.), Breda, Zonstraat 51, tijd. leeraar
a.d. „school opbouwdienst” (voormalige K.M.A.).
.. 51: Holtappel (K. J.), ap., den Haag, Frederik Hendrik-
laan 168.
.. 61: Lande (Dr. L. M. F. van de), Amsterdam-C., Prinsen-
gracht 712, apotheker.
.. 67: Melsen (drs. A. G. M. van), Utrecht, Dillenburg-
straat 13.
.. 69: Münch (Ir. A. P. W.), Sneek, Kruizebroederstraat 89.
.. 71: Noordhof (Ir. D.), Delft, Schieweg 24, ass. anorg.
chemie T.H.
.. 87: Tadema (drs. H. J.), Rijswijk post Delft, Jaagpad 49,
scheik. b.d. B.P.M. (tijd. Centr. Inst. v. Materiaal-
onderzoek).
.. 94: Wackwitz (Ir. E. F.), den Haag, Carel Reiniersz-
kade 73.
.. 95: Weenig (drs. C. F.), Hilversum, Alexanderlaan 59.
.. 97: Witsenburg (H. E.), Baarn, Eemnesserweg 17.
.. 98: Wolk (Dr. L. J. van der), Berg-Urmond, Molenweg
88, scheik. b.d. Staatsmijnen.

* * *

Het spreekuur van den Secretaris des Maandags van 1 h 30
tot 3 h is tot nader bericht vervallen; ook het spreekuur Donder-
dags van 1 h 30—3 uur (Commissie T. en C.) wordt voorloopig
niet gehouden.

In het algemeen zal de Secretaris echter na voorafgaand overleg
te spreken zijn.

Dr. T. VAN DER LINDEN.
den Haag, telefoon 721636 (na 6 u. n.m.).

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

Scheikundige gevraagd met practische ervaring in de gela-
tinefabricage. Zie verder de advertentie in No. 31.

* * *

Gevraagd door chem. fabriek voor synthetische werkzaam-
heden een organicus. Zie verder de advertentie in No. 31.

Gevraagde betrekkingen ¹⁾.

No. 493. Scheik. ing., 34 jaar, met groote ervaring op het
gebied van latex en nitrolakken, wenscht van betrekking te
veranderen.

No. 582. Dr. in de scheikunde, organicus, electrochemisch,
met ervaring op het gebied van metaalonderzoek, zetmeel,
rubber, plastische materialen en moderne methoden in de
analyse, zoekt werkkring in de industrie.

No. 588. Scheik. ing., dipl. Delft 1923, met langjarige
ervaring in Indië en het buitenland, tevens commercieel en
administratief onderlegd, zoekt werkkring, ook tijdelijk ter ver-
vanging van gemobiliseerden.

No. 602. Scheik. Ir. diploma Delft 1939, assistent aan de
T. H., met aanleg voor organisatorische werkzaamheden, zoekt
verandering van betrekking.

Snelle publicatie.

Dat het *Chemisch Weekblad* de gelegenheid
biedt voor het zeer vlug publiceeren van een nieuwe
vondst, is wel algemeen bekend. Een kort artikel,
dat 's Maandags op het Redactie-bureau aankomt
en geen figuren bevat, kan in de aflevering van den
eerstvolgenden Zaterdag verschijnen.

Maar ook in het *Recueil des travaux chimiques des
Pays-Bas* kan men een beknopte verhandeling zeer
snel opgenomen zien. Begrijpelijkerwijs moet zij
dan geheel persklaar en in duplo (lieft in triplo)
getypt worden. Hoe korter de mededeeling is en
hoe eerder zij na de verschijning eener aflevering
binnenkomt, des te grooter is de kans, dat zij in de
eerstvolgende aflevering wordt opgenomen.

**) Men raadplege ook steeds de advertenties.

¹⁾ Plaatsing gratis voor leden.

Brieven te richten tot de Chem. Arbeidsbeurs, 's-Gravenhage,
Willem Witsenplein 6 (met ingesloten porto voor doorzending).

Men wordt verzocht dadelijk bericht te zenden, indien de
plaatsing niet meer noodig is.

541.123.3.013.4 : 541.183.26
 REACTIES TUSSEN GASSEN EN VASTE
 STOFFEN

door
 N. A. BRUNT.

Het verloop van een homogene reactie wordt in het allereenvoudigste geval beschreven door de wet der massawerking. Hoe gaat het bij een reactie tussen een gas en een vaste stof? In onze schoolboeken over scheikunde komt dit geval ter sprake bij de ontleding van calciumcarbonaat in calciumoxyde en kooldioxyde. Men vindt dan de volgende redenering: Er is een evenwicht tussen drie stoffen: CaO , CO_2 en CaCO_3 . Nu zijn twee hiervan vast, maar deze geven toch een klein beetje damp. Er is dus eigenlijk een evenwicht tussen drie gassen, waarvoor geldt:

$$\frac{C_{\text{CaO}} \times C_{\text{CO}_2}}{C_{\text{CaCO}_3}} = K \quad \dots (1)$$

De gasconcentraties van CaO en CaCO_3 zijn constant, want het zijn verzadigde dampspanningen, dus de derde gasconcentratie, die van het CO_2 moet ook constant zijn, als tenminste de temperatuur niet verandert. De heterogene reactie is door deze redenering omgetoverd in een homogene.

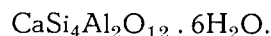
Nu weet iedereen, dat zulke stoffen als kalk geen meetbare dampdruk geven. Ook met de allergevoeligste meetinstrumenten is zo iets als „kalkdamp” niet aan te tonen. Maar zelfs als we over dit bezwaar heen stappen en voor deze gelegenheid de kalk eens lieten verdampen, dan blijft het toch minstens onwaarschijnlijk, dat het CO_2 gas alleen met de kalkdamp zou reageren en niet met het vaste CaO .

We zullen deze beschouwingen nu niet verder gaan critiseren, maar volstaan met op te merken, dat alle schoolboeken unaniem van mening zijn, dat het op deze manier gaat en dat de redenering zeer frequent is. Iedere chemicus herinnert zich nog wel, uit zijn schooltijd, dat de bekende reactie tussen ijzer en waterdamp, waarbij waterstof en ijzeroxyd ontstaat, op analoge wijze verklaard wordt. Men geeft dan een soortgelijke „evenwichtsvergelijking” als voor de kalksteenontleding en suggereert dus, dat het ijzer eerst verdampt, dat de „verzadigde ijzerdamp” reageert met de waterdamp en „ijzeroxyddamp” geeft. Ook bij oplossingen volgen de schoolboeken deze gedachtengang. Brengt men een stukje ijzersulfide in verdund zoutzuur, dan geeft het ijzersulfide een „verzadigde oplossing” en het opgeloste zout reageert met zoutzuur.

Men zou in al deze gevallen zeggen, dat de reactie in de eerste plaats verloopt aan de oppervlakte van de vaste stof, maar de schoolboeken transformeren de heterogene reactie in een homogene en leiden de aandacht dus hiervan af.

Keren we nu terug tot het systeem $\text{CaO} - \text{CO}_2$. Om enig inzicht te krijgen in het reactie-mechanisme, willen we in de eerste plaats opmerken, dat kalk niet alleen kooldioxyde kan opnemen, maar ook waterdamp, ammoniak, chloorgas, stikstof, zuurstof, zelfs argon. Verder zijn niet alleen kalk en de andere aardalkalioxyden hiertoe in staat, maar ook

aluminiumoxyd, silicagel, amorf kool, allerlei silicaten, watervrije gips, enz. Met andere woorden wij willen in de volgende beschouwing de scheikundige reactie tussen een gas en een vaste stof in verband brengen met de absorptie. We zullen ons nu voorlopig beperken tot drie karakteristieke voorbeelden, nl. kalk, chabasiet en silicagel. Chabasiet is een silicaat (zeolith) van de samenstelling:



Om de absorptie te verklaren, nemen we aan, dat er in de vaste stof openingen en holten zijn, waar gasmoleculen in kunnen. Voor een stof als chabasiet is deze veronderstelling wel juist, in hoeverre dit ook opgaat voor kalk, zullen we direct zien. Brengen we een dergelijke poreuze stof in een gas, dan zullen de gasmoleculen zich gaan verdelen over de vrije ruimte en over de „gaatjes” in de vaste stof. Zo'n holte is eigenlijk een krachtveld, de gasmoleculen zitten er in gevangen. Bij iedere temperatuur zal zich een bepaald evenwicht instellen. Verhoogt men de temperatuur, dan zal de kinetische energie der gasmoleculen stijgen en sommige zullen kunnen ontsnappen naar de gasfase. Het evenwicht verschuift dus. Het aantal calorieën, dat men moet toevoeren, om, bij constante temperatuur, één grammol gas uit het absorbers vrij te maken, is de absorptiewarmte. We zullen die voorstellen door: L . De energie, nodig om één molecuul los te maken noemen we: ε . Dus:

$$L = N \cdot \varepsilon \quad \dots (2)$$

als N = het aantal moleculen in één grammol is. Het absorptieevenwicht is te vergelijken met het verdampingsevenwicht. De verzadigingsdruk stijgt met de temperatuur. In tabel I¹⁾ is aangegeven de afhankelijkheid van de koolzuurdruk van de temperatuur bij kalksteen.

Tabel I.

Temp. in °C.	Druk in mm kwik.	
	Gevonden	Berekend
624	4.95	5.24
719	44.1	44.7
756	91.9	90.5
800	201.3	201.7
824	306.1	303.0
883	763.7	767.0
891	862.1	863.0

De in de derde kolom gegeven waarden zijn berekend volgens de formule:

$$\log p = -\frac{A}{T} + B \quad \dots (3)$$

p = de gasdruk, T = de absolute temperatuur, A en B zijn constanten.

Een soortgelijke betrekking bestaat er voor het verdampingsevenwicht, die men bijv. kan afleiden door integratie van de bekende vergelijking van Clapeyron:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{L}{T(V_2 - V_1)} \quad \dots (4)$$

Hierin is p = de verzadigingsdruk, L = de verdampingswarmte, en V_2 en V_1 het volume van één grammol resp. in de gasfase en in de vloeistof.

¹⁾ S. Tamaru, K. Siomi, M. Adati, Z. physik. Chem. A 157, 447 (1931).

Verwaarlozen we V_1 en nemen we aan, dat voor de damp de wet Boyle geldt, dan is dus:

$$\frac{dp}{p} = \frac{L}{RT^2} dT$$

Veronderstellen we nu nog dat L niet afhangt van de temperatuur, dan is:

$$\int \frac{dp}{p} = \frac{L}{R} \int \frac{dT}{T^2}$$

$$\text{dus: } \ln p = -\frac{L}{RT} + \text{constante} \quad (5)$$

Dit is dus de vergelijking voor de p — T lijn van een systeem vloeistof — damp. Formeel komen (3) en (5) met elkaar overeen, wat er op wijst, dat verdampings-, sublimatie- en absorptie-evenwicht met elkaar te vergelijken zijn.

Proberen we nu vergelijking (3) af te leiden. Stel, er zijn N_g gasmoleculen en N_a geabsorbeerde moleculen. Het totale aantal moleculen N_t is constant. Dus: $N_t = N_g + N_a$. Noemen we de totale energie van een gasmolecuul ϵ_g en van een geabsorbeerd molecuul ϵ_a , verder het volume van de toestandsruimte van de gasmoleculen φ_g en van de geabsorbeerde moleculen φ_a , dan is de Maxwell-Boltzmann distributie van de moleculen over beide fasen:

$$N_g : N_a = \varphi_g e^{-\frac{\epsilon_g}{kT}} : \varphi_a e^{-\frac{\epsilon_a}{kT}} \quad (6)$$

De toestandsruimte is de meetkundige omschrijving van de verschillende toestanden waarin de moleculen ruimtelijk en energetisch kunnen verkeren²⁾. Zij is het product van het volume en de impulsruimte:

$$\varphi = v \cdot p \quad (7)$$

We zullen nu veronderstellen, dat de impulsruimte voor de gasmoleculen en voor de geabsorbeerde moleculen gelijk is³⁾, dan gaat (6) over in:

$$\frac{N_g}{N_a} = \frac{v}{w} e^{-\frac{(\epsilon_g - \epsilon_a)}{kT}}$$

Hierin is v het volume van de gasfase en w het volume in de vaste fase beschikbaar voor absorptie. $\epsilon_g - \epsilon_a$ is de absorptieenergie per molecuul. Schrijven we nog voor N_g/v de gasdruk p , dan vinden we:

$$\ln p = -\frac{\epsilon}{kT} + \ln \frac{N_a}{w}$$

Van de eerste term van het tweede lid zullen we teller en noemer vermenigvuldigen met het getal van Avogadro, N , dan is:

$$N \cdot \epsilon = L \text{ en } Nk = R$$

zodat:

$$\ln p = -\frac{L}{RT} + \ln \frac{N_a}{w} \quad (8)$$

²⁾ Voor de afleiding van de Maxwell-Boltzmann distributie moeten we verwijzen naar de leerboeken over kinetische theorie der warmte, b.v. K. Herzfeld: Kinetische Theorie der Wärme.

³⁾ Deze veronderstelling betekent, dat de geabsorbeerde moleculen evenveel vrijheidsgraden hebben als de gasmoleculen. Is dit onjuist, dan komen er in de eindvergelijking termen met $\ln T$ bij, wat voor ons doel van geen belang is.

Onderzoeken we eerst de betekenis van deze betrekking. Veronderstellen we dat de hoeveelheid absorbers zeer groot is, dus ook w , het aantal „gaatjes”. De tweede term van het rechterlid is dan constant en we krijgen voor het verband van de gasdruk met de temperatuur de logarithmewet (3). Dit is de p — T lijn van de absorptie. De absorptiewarmte L zal niet constant kunnen zijn. Alleen in het begin als nog maar weinig gas geabsorbeerd is en dus van het grote aantal beschikbare plaatsen, slechts enkele bezet zijn. We moeten ons nl. voorstellen, dat daar, waar reeds een molecuul geabsorbeerd is, het kristal, waaruit het absorbers bestaat, plaatselijk gestoord is. De energie, die nodig is, om een tweede molecuul los te maken, dat er vlak naast zit, is dus niet meer ϵ , maar verschilt hier iets van. L hangt dus af van de hoeveelheid geabsorbeerde stof en bovendien van de temperatuur. Waarom nu bij kalk de logarithmewet wel zo precies uitkomt, zullen we direct zien. Bij de meeste stoffen krijgt men afwijkingen.

Stel dat we nu de temperatuur constant houden en de gasdruk gaan variëren, dan bepalen we de absorptie isotherm. (8) gaat dan over in:

$$\frac{p}{N_a} = \text{constant} \quad (9)$$

Bij constante temperatuur is de gasdruk recht evenredig met de hoeveelheid geabsorbeerde stof. Ook deze betrekking is bij niet te sterke absorptie goed vervuld⁴⁾.

Tenslotte kunnen we de druk constant houden en onderzoeken hoe de hoeveelheid geabsorbeerd gas verandert met de temperatuur. We nemen dan (8) in de vorm:

$$\ln N_a = \frac{L}{RT} + \text{constante} \quad (10)$$

We gaan nu verschillende gasen met elkaar vergelijken. Hoeveel cm^3 kan er, bij dezelfde temperatuur en druk, van verschillende gasen door hetzelfde absorbers worden opgenomen? Schmidt vond het volgende⁵⁾ voor Chabasiet.

Tabel II.

Opgenomen hoeveelheid gas in cm^3 per 0.2 gram Chabasiet bij 100° en 76 cm.

	Gevonden	Berekend
NH ₃	37.0	41.5
O ₂	0.6	1.5
Ar	0.4	1.3
H ₂	0.1	0.1
N ₂	1.2	1.0
CO	1.6	1.2
CO ₂	13.3	17.0
CH ₄	1.9	2.5
C ₂ H ₄	8.3	10.3
C ₃ H ₆	4.0	29.6
C ₄ H ₈	1.4	72.4
(C ₂ H ₅) ₂ O	0.0	126.0

De waarden uit de tweede kolom zijn berekend met formule (10) door voor L te nemen de wortel uit de verdampingswarmte van het geabsorbeerde gas bij het kookpunt. Dit is natuurlijk een zeer ruwe benadering van de absorptiewarmte. Toch komt het

⁴⁾ Kälberer en Schuster, Z. physik. Chem. A 141, 270 (1929).

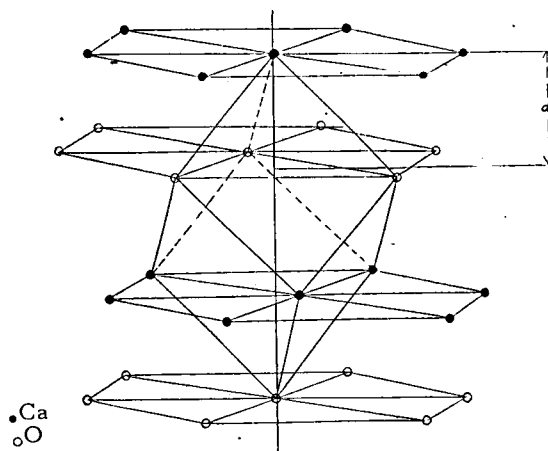
⁵⁾ O. Schmidt, Z. phys. Chem. 133, 263 (1928).

nog wel ongeveer uit. Het blijkt, dat NH_3 en CO_2 veel sterker worden opgenomen dan de andere gassen. Dit was ook te verwachten, want de beide eerstgenoemden, vooral NH_3 , hebben een molecuul met een dipoolmoment en worden dus door het krachtveld van het kristal sterker aangetrokken. Het Chabasietkristal bestaat uit tetraëders, die in hun middelpunt een Al- of Si-atoom hebben en in de hoekpunten O-atomen. Zes van deze tetraëders, zijn tot een zesring gesloten en deze zesringen zijn onderling ook weer gekoppeld via de O-atomen, die telkens tot twee tetraëders tegelijk behoren. Het kristal bevat, door al deze op elkaar gestapelde ringen, lange buizen en in deze kanalen zijn calcium-ionen en watermoleculen geplaatst. Men kan het kristal dehydrateren, zonder dat de structuur verandert. Het Al—Si—O-geraamte vormt dus een stevig skelet. Dat het ene gas hierin sterker gebonden is dan het andere blijkt ook hieruit, dat uitwisseling mogelijk is. Zo kan men uit chabasiet, dat ammoniak heeft opgenomen, deze weer verdrijven door waterdamp. De Ca-ionen kunnen plaats maken voor Na-ionen. Dit is de beroemde „Basenaustausch” van de zeolithen. De ionen zijn natuurlijk weer sterker gebonden dan de dipolen H_2O , NH_3 enz. Ook bij CaO is er uitwisseling. Calciet geeft met waterdamp basische carbonaten. Dat stoffen, zoals aether en butaan, helemaal niet geabsorbeerd worden, komt door de afmetingen der moleculen, die blijkbaar groter zijn dan de kanalen in het chabasiet.

Stel dat we de absorptie nu zo ver mogelijk laten doorgaan, door de gasdruk te vergroten en de temperatuur maar laag genoeg te maken. Kunnen we nu verwachten, dat er een stoichiometrische verhouding zal bestaan tussen de hoeveelheden absorbens en geabsorbeerd gas? Tenslotte zullen alle voor absorptie beschikbare posities worden ingenomen. Men weet welke enorme hoeveelheden gas actieve kool en silica-gel bij lage temperatuur kunnen opnemen, maar van een stoichiometrische verhouding kan natuurlijk geen sprake zijn. Het aantal plaatsen waar absorptie kan plaats vinden, is hier immers volkomen toevallig en afhankelijk van de voorgeschiedenis van het absorbens. Bij chabasiet is het echter al anders, hier staat het aantal openingen in het kristal in vaste verhouding tot het aantal atomen. Wie dus als criterium voor een scheikundige reactie de constante gewichtsverhouding ziet, moet de absorptie van chabasiet ook een reactie noemen.

Proberen we nu ons voor te stellen hoe de inwerking van koolzuur op aardalkalioxyden plaats vindt. Stel dat we van calciet uitgaan en dit gaan verhitten. Er zullen nu hier en daar CO_2 moleculen uit het rooster losraken en in de gasfase raken. Dit zal aan het oppervlak van het kristal kunnen gebeuren. De ontstane openingen in het kristalrooster zullen van binnen uit worden aangevuld, als de temperatuur tenminste zo hoog is, dat de openingen „beweeglijk” zijn. We hebben dus nu een defect calcietrooster, dat nog kan blijven bestaan, zolang het aantal open plaatsen maar niet te groot is, dus zolang er nog veel CaCO_3 en nog maar weinig CaO is. Het evenwicht tussen dit rooster en de gasfase is te vergelijken met het absorptieevenwicht van chabasiet. Het stelsel is bivalent. Bij iedere

temperatuur zijn verschillende koolzuurspanningen mogelijk. Er zijn twee fasen, een gasfase en een vaste fase met veranderlijke samenstelling. Willen we het vergelijken met het verdampingsevenwicht, dan kunnen we als voorbeeld nemen een zoutoplossing. Bij iedere temperatuur zijn verschillende dampspanningen mogelijk, afhankelijk van de zoutconcentratie. In vergelijking (8) heeft Na/w de betekenis van een dichtheid. Het is de concentratie van het CO_2 in de vaste fase, terwijl L de energie is om één grammol CO_2 uit het calcietrooster los te maken. Stellen we ons nu voor dat de temperatuur stijgt, de ontgassing gaat verder, het defecte rooster wordt instabiel en zal zich gaan samentrekken tot een CaO-rooster. Calciumoxyd kristalliseert kubisch volgens het steenzouttype. In onderstaande tekening is het rooster zo geplaatst, dat een van de lichaamsdiagonalen van de elementairkubus verticaal staat.



Kristalstructuur van CaO, de getekende kubus is 1/8 deel v. d. elementaircel, wat correspondeert met een overeenkomstig deel van het splijtings-rhomboëder van calciet.

Het bestaat uit afwisselend op elkaar gestapelde hexagonale lagen van Ca-ionen en O-ionen. Het calcietrooster verkrijgt men hieruit door ieder O-ion te vervangen door een CO_3 -groep, d.i. een vlakke groep, loodrecht op de trigonale as van het rooster. De CO_3 -groep neemt meer plaats in dan één enkel O-ion, waardoor het hele kristal uitzet, in de richtingen loodrecht op deze as en de kubus ontgaat in een rhomboëder. De ribbe van de CaO kubus is 4,80 Å, van het calciet-splijtings-rhomboëder 6,41 Å. De afstand d tussen twee opeenvolgende hexagonale lagen, in de richting van de drietallige as is bij CaO: 1,40 Å en bij CaCO_3 : 1,43 Å. Wanneer dus, bij voortschrijdende ontleding, in het calcietrooster te veel open plaatsen komen, ontstaat een contractie en deformatie en er is CaO ontstaan. We hebben nu niet langer één fase met veranderlijk koolzuurgehalte, maar twee fasen met constante samenstelling, d.w.z. het stelsel is monovariant geworden. Bij iedere temperatuur behoort één bepaalde koolzuurspanning, de term $\ln \text{Na/w}$ in (8) is nu constant. De dissociatiewarmte, die men meet bij de ontleding van calciet, is de warmte, die nodig is om één gram mol CO_2 af te splitsen uit het CaCO_3 kristal, dat was dus de grootte L uit (8), verminderd met de warmte die vrij komt bij de contractie van één grammol van het defecte kristal. Deze laatste kan berekend worden, het is de vermeerdering van de

roosterenergie van kalk als we deze zo laten deformeren, dat het de calciestructuur heeft gekregen.

Verder moeten we ons voorstellen, dat de afsplitsing van CO_2 volkomen reversibel is. Of de roostercontractie omkeerbaar is, is twijfelachtig. De synthese uit metaaloxyd en koolzuur gaat nl. veel minder vlot dan de ontleding. Als de oxyden bij hoge temperatuur gegloeid zijn (volledig gevormde kristallen) zijn ze zeer resistent. BeO reageert met niets, ook niet met waterdamp, zelfs niet met sterke zuren. Het komt in dat opzicht dus overeen met Al_2O_3 . Ook gegloeid MgO neemt geen CO_2 op. Sterk verhitte kalk (doodgebrande kalk) reageert uiterst moeilijk. BaO daarentegen geeft wel volledige omzetting tot carbonaat. Deze volgorde is begrijpelijk. Be heeft het kleinste, Ba het grootste ion. De energie om het BeO rooster „open te maken” is dus het grootst. Het is moeilijk, zich er een nauwkeurige voorstelling van te maken hoe de dilatatie van het rooster, die aan de absorptie voorafgaat, precies verloopt. Niet onwaarschijnlijk lijkt het, dat het proces voortschrijdt vanuit bepaalde punten die reeds de carbonaatstructuur hebben. Bovendien is het stelsel $\text{CaO}-\text{CO}_2$ nog ingewikkelder. Er kan ook oppervlakte-absorptie optreden. Het verschil tussen CaO en silica-gel is misschien niet zo groot als op het eerste gezicht lijkt. Kalk heeft makroscopisch slecht gevormde kristallen, vol breukvlakken en poriën. We kunnen dus eerst absorptie verwachten in deze poriën, evenals bij silica-gel. Inderdaad is het stelsel van kamertemperatuur tot ongeveer 175°C bivariant ⁵⁾. Bij stijgende temperatuur en constante koolzuurdruk neemt de hoeveelheid geabsorbeerd CO_2 af, om bij ongeveer 125°C weer te gaan stijgen en bij 175°C sterk toe te nemen. Het „opengaan” van het kristal is nu blijkbaar begonnen en het aantal voor absorptie beschikbare plaatsen neemt sterk toe. Intussen zijn deze temperaturen ook afhankelijk van de voorgeschiedenis van de kalk.

Het stelsel $\text{MgCO}_3 \rightleftharpoons \text{MgO} + \text{CO}_2$ wordt als bivariant beschreven ⁶⁾. Men beschrijft dan de vaste fase als een vaste oplossing van MgO in MgCO_3 ⁷⁾. Dit is eigenlijk een minder duidelijke manier om te zeggen dat men één homogene fase heeft van variabele samenstelling.

Het stelsel $\text{CaCO}_3 \rightleftharpoons \text{CaO} + \text{CO}_2$ wordt als monovariant beschreven ^{1) 8)}. De metingen der waarnemers kloppen echter niet. Zo vermelden Smyth en Adams voor de dissociatiespanning bij 900°C , 793 mm, Andrussow bij dezelfde temperatuur 992 mm en Johnston 773 mm. Dat doet de vraag rijzen of het stelsel inderdaad wel streng monovariant is. Whiting en Turner ⁹⁾ hebben het hele stelsel opnieuw met grote nauwkeurigheid doorgemeten. Zij gebruikten CaCO_3 , dat door praecipitatie was ontstaan en ook gemalen calciet en vonden bijv. bij één praeparaat een spanning van

760 mm bij 902° en bij een ander praeparaat dezelfde druk bij 886° . Bovendien blijken er grote verschillen op te treden als men hetzelfde punt benadert door associatie of door dissociatie. Whiting en Turner schrijven de verschillen toe aan de korrelgrootte van de door hen gebruikte praeparaten. Maar is het wel waar, dat van die korrelstructuur bij 900°C nog zo veel over is?

De waarnemingen wettigen dus inderdaad het vermoeden, dat men te doen heeft met twee reacties, een reversibel evenwicht tussen het gas CO_2 en het meer of minder volledige kristalrooster van CaCO_3 en een niet of minder goed reversibele contractie resp. dilatatie van dit rooster, een soort van ontmenging, waarbij telkens opnieuw CaO gevormd wordt. Men mag dus niet zeggen, dat het CO_2 in evenwicht is met twee fasen en de thermodynamische fasenregel hier niet bij gebruiken.

Rest nog de vraag onder welke omstandigheden een onvolledig rooster kan blijven bestaan. Dus wat is de oorzaak dat de openingen in het rooster zich verenigen en daarop contractie volgt? Bij MgCO_3 schijnt het stabiel te zijn dan bij CaCO_3 .

Een onvolledig rooster zal bij hogere temperatuur instabiel kunnen worden. Een holte in het kristal is een plaats, waar een negatieve druk heerst. De omgevende ionen zijn iets uit hun evenwichtsstand verschoven. Het is dus een plaats van verhoogde energie. Als bij vereniging van 2 afzonderlijke holten tot een enkele de energie stijgt, zal bij temperatuursverhoging deze ontmenging worden bevorderd. Veronderstellen we de holte bolvormig; straal r_0 , de negatieve druk (of de potentiaal van het krachtveld der holte) p , dan is de energie van een bolschil met dikte dr :

$$dA = 4\pi r^2 dr \cdot p.$$

Het is niet eenvoudig om p precies te berekenen, maar een redelijke veronderstelling is, dat p afneemt naarmate men verder van de holte afkomt; op grote afstand is de deformatie van het rooster nul, verder zal p ook afhangen van de grootte der holte, dus van r_0 . Als het volume van de holte verdubbelt, is het wel aannemelijk dat ook p minstens verdubbelt. Laten we stellen:

$$p = c \frac{r_0^m}{r^n}$$

m en n zijn onbekende exponenten. De totale energie van de holte is nu:

$$A = 4\pi c r_0^m \cdot \int_{r=r_0}^{r=\infty} r^{-n+2} dr$$

De integraal moet convergent zijn, want A moet eindig zijn, dus n moet minstens gelijk aan 4 zijn.

Integratie geeft:

$$A = -\frac{1}{-n+3} \cdot 4\pi c \cdot r_0^{m-n+3} = K r_0^{m-n+3}$$

In K zijn alle constanten verenigd waarmee r^{m-n+3} vermenigvuldigd is. De totale energie van N afzonderlijke holten is dus:

$$A_1 = N \cdot K \cdot r_0^{m-n+3}$$

en van één holte, die N maal zo groot is:

⁶⁾ M. Centnerszwer en B. Bružs, Z. physik. Chem. 115, 365 (1925).

⁷⁾ Hiervan zijn poederopnamen gemaakt, waaruit men meent te kunnen besluiten, dat het mengsel van MgO en MgCO_3 zijn.

⁸⁾ J. Johnston, J. Am. Chem. Soc. 32, 93 (1910). L. Andrussow, Z. physik. Chem. 116, 81 (1925). F. Smyth en L. Adams, J. Am. Chem. Soc. 45, 1167 (1923).

⁹⁾ G. H. Whiting, en W. E. S. Turner, Glacotechn. Ber. 9, 226 (1931).

$$A_2 = K(r_0 \sqrt[3]{N})^{m-n+3} = A_1 \cdot N^{\frac{m-n}{3}}$$

Het volume van de holte is nl. evenredig met de derdemachtswortel uit de straal.

Hieruit volgt: Vereniging van N afzonderlijke holten tot één N maal zo grote holte zal energie-toename betekenen als:

$$m > n$$

In dit geval zal bij stijgende temperatuur de stabiliteit afnemen. In het tegengestelde geval toenemen.

De berekening is gebrekkig, want de holte is niet bolvormig en eigenlijk niet scherp begrensd. Ook is het moeilijk veronderstellingen te maken over m en n . Deze zullen o.a. van de kristalstructuur afhangen. Een algemene regel is dus moeilijk te geven. Bovendien zal het positieve ionenrooster anders deformeren dan het negatieve en beide zullen elkaar beïnvloeden.

Analoge beschouwingen als van de ontleding der aardalkalicarbonaten, gelden ook voor andere stelsels, bijv. $\text{CaO} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Ca(OH)}_2$. Ook hier vindt men analoge verschijnselen als beschreven bij de carbonaten, dus niet volkomen reversibel, niet streng monovariant, enz.¹⁰⁾. Ca(OH)_2 heeft een kristal van het cadmiumjodide type, een plaat-rooster, trigonaal evenals calciet, dat ook uit op elkaar gestapelde hexagonale lagen van Ca -ionen en OH -ionen bestaat, met dit verschil, dat tussen twee Ca -lagen nu twee lagen met OH -ionen liggen. Ook hier vindt na uitdrijving van het water een contractie plaats, nu hoofdzakelijk in de richting van de trigonale as.

Een verbranding van een metaal is al een veel ingewikkelder geval. Hier is men veel verder van de evenwichtstoestand verwijderd, bovendien wordt de zuurstof niet als zodanig opgenomen, maar moeten de moleculen eerst in atomen gesplitst worden. Aan de opneming van zuurstof moet echter ook hier een dilatatie van het metaalrooster voorafgaan. De energie hiervoor nodig zal groter zijn, naarmate de afstanden der metaalionen in het metaalrooster kleiner zijn. Het is dus begrijpelijk, dat juist de metalen met kleine ionstraal, zoals Be , Mg , Al , bij gewone temperatuur zo moeilijk reageren. De zuurstofopneming gaat hier niet verder dan de oppervlakte absorptie.

Bij discussies over de absorptie speelt de vraag door welke krachten de geabsorbeerde moleculen of atomen gebonden zijn altijd een grote rol. Zijn dit Van der Waals-krachten of is het polarisatie? We hebben deze vraag met opzet buiten beschouwing gelaten. Een principieel verschil tussen deze krachten bestaat er niet. Wil men een onderscheid maken tussen reactie en absorptie, dan moet dit op grond van de structuurverandering der vaste stof.

Samenvatting en conclusie:

1. Een reactie tussen een vaste stof en een gas begint met een absorptie. De voorstelling, dat de reactie alleen in de gasfase zou verlopen is onjuist.
2. In het allereenvoudigste geval blijft de structuur

¹⁰⁾ S. Tamaru en K. Siomi, Z. physik. Chem. A 161, 421 (1932); dezelfde, Ibid. A 171, 229 (1934).

van de vaste stof onveranderd. Men kan dan tussen absorptie en reactie geen onderscheid maken. De gasdruk (dissociatiedruk) is dan een functie van de temperatuur en de geabsorbeerde hoeveelheid gas. Het stelsel is bivariant en reversibel.

3. In meer gecompliceerde gevallen, zoals bij de aardalkalicarbonaten, gaat aan de absorptie vooraf een dilatatie van het kristalrooster der vaste stof. In dit geval is de reactie niet meer volkomen reversibel en geldt de thermodynamische fasenregel ook niet meer onbeperkt.

Den Haag, April 1940.

541 : 92 H

PROFESSOR Dr. A. SMITS.

14 Juni 1870—14 Juni 1940.

Op den 21en Juni 1940 vond de — door omstandigheden een week uitgestelde — huldiging plaats van Professor Dr. A. Smits, sinds 1907 hoogleeraar in de anorganische en algemeene chemie aan de Universiteit van Amsterdam, ter gelegenheid van het bereiken van den zeventigjarigen leeftijd. Nadat Professor Smits met Dr. J. C. Went, curator der Amsterdamsche Universiteit, Mr. P. Otten, secretaris van het college van Curatoren, den rector-magnificus Prof. Dr. J. J. van Loghem, den voorzitter der Natuur-Philosophische faculteit Prof. Dr. Th. J. Stomps en de leden van het huldigingscomité de feestelijk versierde groote collegezaal van het Anorganisch Chemisch Laboratorium, die bijna geheel bezet was met familieleden, collega's en oud-collega's (onder wie we o.a. Prof. Dr. P. Zeeman opmerkten), oud-leerlingen en leerlingen en andere vrienden van den jubilaris, was binnengetroden, ving Professor Smits aan met het uitspreken van de volgende afscheidsrede:

Dames en Heeren,

Nu voor mij de tijd nadert om af te treden, kan ik niet nalaten het tijdsverloop 1907—1940 kort te gedenken, een tijdsverloop, dat voor mijn gevoel met zoo groote snelheid is voorbijgegaan. En dat ik dit zóó gevoel moet wel daaraan worden toegeschreven, dat die 33 jaren voor mij bijna onafgebroken zoo voorspoedig en gelukkig zijn geweest.

Dit is mede te danken aan mijn over het algemeen uitnemende medewerkers en aan mijn personeel, waarvan de hooger geplaatste leden zich eveneens als mijn medewerkers en wel als mijn beste medewerkers gedroegen. Als men daarbij bedenkt, dat zij meesters in hun vak zijn, dan is het te begrijpen, dat elk idee, hoe moeilijk uitvoerbaar ook, kon worden verwezenlijkt.

Zoo ontstond dan een ideale samenwerking, die ik steeds in hooge mate heb gewaardeerd.

Wat de opleiding der physico-chemici betreft, deze heb ik zoo goed en zoo degelijk mogelijk trachten te maken en ik geloof, dat ik daarin goed ben geslaagd. Mijn streven was te bereiken, dat, naast hetgeen ik zelf gaf, de belangrijkste overige richtingen op het gebied der fysische chemie hier in Amsterdam goed vertegenwoordigd zouden zijn.

Mijn voorganger B a k h u i s R o z e n b o o m had er reeds voor gezorgd, dat de electro-chemie door een lector, den tegenwoordigen Prof. A t e n, werd gegeven. En toen ik voor 21 jaar op mijn verzoek van het propaedeutisch onderzoek werd ontlast en dit aan Dr. B ü c h n e r, als lector werd overgedragen, is hem daarbij tevens de *colloidchemie* toevertrouwd. Eenige jaren later werd mijn assistent en privaatdocent Dr. B i j v o e t tot lector in de *kristallografie*, de *Röntgenanalyse* en de *chemische thermodynamica* benoemd.

Mijn assistent Dr. G e r d i n g werd als privaatdocent in de *fotochemie* toegelaten en kort daarop tot conservator benoemd. De bedoeling hierbij was, de *fotochemie*, zoo breed mogelijk opgevat (R a m a n-effect en Ultrarood-absorptie inbegrepen) goed tot haar recht te doen komen.

Wanneer ik hier nog aan toevoeg, dat Mej. M a c G i l l a v r y op mijn verzoek het hoofdstuk „reactiesnelheid” behandelde, dan is het wel duidelijk, dat de allervoornaamste richtingen op het gebied der fysische chemie hier goed zijn vertegenwoordigd.

Dat deze regeling alleen tot stand kon komen door de niet genoeg te waardeeren medewerking van de colleges van Curatoren en van Burgemeester en Wethouders, spreekt wel van zelf, en ik wil dan ook deze gelegenheid aangrijpen om genoemde colleges hierbij mijn diepgevoelden dank te betuigen.

Dat de opleiding der physico-chemici een goede was, volgt wel het duidelijkst hieruit, dat verscheidene van mijn leerlingen het hoogleeraarsambt verwierven, terwijl er buitendien een paar het aangeboden hoogleeraarsambt niet hebben aanvaard. De groote meerderheid van mijn overige leerlingen verkregen mooie posities in de techniek en bij het onderwijs.

Hoe ging het hier nu met het onderzoek? De onderzoekingen verliepen over het algemeen zeer voorspoedig. Zij hadden betrekking eenerzijds op problemen op het gebied der fasenleer liggende, in het bijzonder op stelsels met kritische eindpunten en het kwantitatieve onderzoek daarvan, anderzijds op de problemen der passiviteit en polarisatieverschijnselen, en op dat van het fotoelectrisch effect. Er werd een onderzoek ingesteld omtrent een mogelijke en schijnbaar gelukte transmutatie van lood in kwik, maar bij voortzetting van dit onderzoek bleek, dat met de aanwezige hulpmiddelen, volkomen zekerheid niet te bereiken was. Ten slotte ging het onderzoek over een zoo breed mogelijke toetsing van de opgestelde complexiteitsbeschouwingen, die intusschen tot de lage temperatuurovergangen in de vaste stof werden uitgebreid.

Naar aanleiding van deze complexiteitsbeschouwingen wil ik hier nog een en ander mededeelen; ook in verband met onderzoekingen van anderen.

Na eenig verzet, die deze beschouwingen in den aanvang, zoowel in ons land als elders verwekten, hebben wij de toetsing van deze beschouwingen rustig kunnen uitvoeren, zonder dat wij door tijdschrift-artikelen werden gestoord.

De verklaring hiervan was zeer eenvoudig; men vond de complexiteitsbeschouwingen zóó vreemd, dat men er vele jaren niet aan heeft kunnen gelooven. Ik heb dit nooit verwonderlijk gevonden, want ik kon mij zoo levendig voorstellen, dat het voor velen moeilijk moest wezen, aan te nemen, dat stoffen, die men steeds voor werkelijk enkelvoudig had aangezien,

in wezen complex zijn. Maar er zijn nog andere redenen te noemen, waarom men zich aanvankelijk afzijdig hield. In de eerste plaats vereischt de toepassing der complexiteitsbeschouwingen een volkomen beheersching van de theorie van het heterogene evenwicht en over het algemeen laat die kennis, zoowel in het buitenland als hier te lande, nog veel te wenschen over. In de tweede plaats vereischt het experiment op dit gebied een zeer scherp waarnemingsvermogen en een groote experimenteele vaardigheid, die eerst na zeer veel oefening verkregen kan worden. In de derde plaats kan nog op een omstandigheid gewezen worden met betrekking tot die physico-chemici en physici, die willen rekenen, om de resultaten kwantitatief te toetsen. Daarbij heeft men behoefte aan een eenvoudig beeld en kan men zich nu beperken tot het aannemen, dat elke fase van een enkelvoudige stof slechts uit één molecuulsoort is opgebouwd, dan kan men zijn berekeningen een heel eind voortzetten; maar moet in aanmerking worden genomen, dat die enkelvoudigheid slechts schijn is en dat de fasen van een zoogenaamd enkelvoudige stof in werkelijkheid complex zijn, d.w.z. uit verschillende molecuulsoorten zijn opgebouwd, dan kan men niet veel meer rekenen; het beeld wordt veel ingewikkelder en men mist nog de noodige experimenteele gegevens. Men houdt zich daarom aan de simplistische voorstelling, hoewel men weet of kon weten, dat deze hoogstwaarschijnlijk niet juist zal zijn.

Zeer veel te verwachten is er dan ook van de voortzetting van het experiment op dit gebied, dat met de fijnste hulpmiddelen in verschillende richtingen moet worden voortgezet. Maar zoo vraagt men zich af, wie zal voldoende inzicht, experimenteele vaardigheid, geduld en doorzettingsvermogen bezitten om dit moeilijke werk te volbrengen? Dit is vooral daarom een belangrijke vraag omdat, naar het schijnt, men zich in de laatste jaren er minder goed toe zetten kan dan vroeger, om een zeer moeilijk experimenteel probleem aan te vatten.

Het maakt op mij den indruk, dat veelal de noodige rust ontbreekt en, zooals Z e n e r opmerkt, eveneens de „physical feeling”. Hierin moet m.i. de reden worden gezocht waarom in elk land zich velen liever hebben overgegeven aan speculaties op wetenschappelijk gebied, waarvan de beteekenis echter zéér twijfelachtig mag worden genoemd. Ook bleek men zeer vatbaar voor onderstellingen, ook al was de fysische beteekenis daarvan niet in te zien.

Ik denk hier in de eerste plaats aan de onderstelling van het bestaan van „overgangen van hoogere orde” die door den opsteller Prof. E h r e n f e s t in der tijd met de grootste voorzichtigheid, naar aanleiding van een onbegrepen gedrag van vloeibaar helium werd gemaakt. Anderen waren minder voorzichtig, en zoo hebben wij zien gebeuren, dat men over de geheele wereld op deze hypothese is afgevlogen, mogen wij wel zeggen, en dat allerlei resultaten van niet geheel doeltreffende onderzoekingen, zoogenaamd werden „verklaard”, door overgangen van hoogere orde aan te nemen.

Een dergelijk geval is bezig zich af te spelen t.o.v. de zoogenaamde rotatie-overgangen. Dat oscillatie van groepen in een molecuul bij temperatuursverhoging zal kunnen overgaan in rotatie van die groepen zal wel niemand betwijfelen en in één geval, nl. bij NaNO_3 , is het bestaan van dit verschijnsel door

Bijvoet en Ketelaar door Röntgenonderzoek voor het eerst bewezen. Ik vermoedde, dat deze overgang, in een betrekkelijk klein temperatuurtraject, *continu* zou verlopen en het verfijnde dilatometrische onderzoek op mijn laboratorium, door den heer Strobos uitgevoerd, gaf ons de overtuiging, dat dit inderdaad het geval is. Maar wat doet men nu verder? Ook daar, waar de overgang met zekerheid discontinu is, maar waarbij het Röntgenonderzoek geen verandering in kristalstructuur kan aantonen, gaat men rotatie-overgangen aannemen, terwijl het fysisch gevoel daarvoor m.i. had moeten waarschuwen. Een homogene, dus continue overgang kan zeer goed een rotatie-overgang zijn, maar een heterogene, dus discontinue overgang moet m.i. veroorzaakt worden door een ingrijpender gebeuren, nl. door een configuratie-verandering. Het is daarbij natuurlijk niet uitgesloten, dat deze configuratie-verandering in sommige gevallen met een verandering van bewegingstoestand van bepaalde atoom-groepen gepaard gaat.

Dat men op den verkeerden weg is gekomen toont het resultaat van het door ons statisch uitgevoerde onderzoek van zwaar ammoniumbromide, welk onderzoek in hooge mate waarschijnlijk maakt, dat men bij de heterogene overgangen van eenige ammonium-halogeniden *niet* met rotatie-overgangen te doen heeft.

De in sommige onderzoekers vaardig geworden speculatie-geest is soms van dien aard gebleken, dat nieuwe en nog wel richting aangevende resultaten geheel over het hoofd worden gezien. Zoo staat het bijv. met het hysteres-verschijnsel, dat in mijn laboratorium met een aantal medewerkers werd bestudeerd. Men had, en men heeft heden nog de voorstelling, dat in het hysteres-gebied elke omzetting volkomen is uitgesloten. Maar het nauwkeurig onderzoek heeft hier bij een aantal zouten aan het licht gebracht, dat het meest eigenaardige van het hysteres-verschijnsel daarin gelegen is, dat, terwijl twee fasen naast elkaar aanwezig zijn, in de eene fase *alleen bij temperatuurverhoging*, en in de andere fase *alleen bij temperaturdaling* een omzetting plaats vindt. Men kan dus niet meer zeggen, dat er bij het gaan door het hysteres-gebied geen omzettingen plaats vinden; dit gebeurt wel degelijk, maar altijd slechts in één der twee fasen. Aan dit opzienbarende feit, dat stellig het meest essentieele van het hysteres-verschijnsel is, heeft men elders tot heden nog geen aandacht geschonken.

Er is nog iets anders waarover ik, in verband met onze studierichting, nog een en ander zeggen wil.

Het is algemeen bekend, dat de kristallografie, gecombineerd met Röntgenanalyse, een van de meest belangrijke hulpwetenschappen voor chemie, physica en aanverwante takken van wetenschap is geworden. Voor den physico-chemicus is de Röntgenanalyse van groot belang, omdat deze een orienteerend beeld van de structuur van de vaste stof vermag te geven. Voor een dieper inzicht in het wezen van de vaste stof zullen wij echter, wat ik heb genoemd, „*de fijnstructuur*” moeten leeren kennen, waartoe het Röntgenonderzoek ons helaas niet, of slechts in exceptionele gevallen, in staat zal stellen. Dit is daaraan toe te schrijven, dat voor het geval van complexiteit, dat in ruimen zin opgevat, een algemeen

verschijnsel zal blijken te zijn, alle grootheden, uit de Röntgenopneming berekend, gemiddelde waarden van grootheden zijn, die sterk van elkaar kunnen verschillen.

Laten wij onderstellen, dat in een zeer eenvoudig geval, waarin slechts twee pseudokomponenten optreden, de ligging van het innerlijk evenwicht bij temperatuurverandering sterk en continu verschuift. Wanneer men dan in staat zou zijn een Röntgenopneming te doen bij twee sterk uiteenliggende temperaturen, en wel zoodanig, dat bij de eene temperatuur het innerlijk evenwicht sterk aan de eene zijde en bij de andere temperatuur sterk aan de andere zijde ligt, en wanneer men dan nog bij een paar tusschenliggende temperaturen Röntgenfilmen opnam, dan zou, in dit uitzonderingsgeval, het Röntgenonderzoek ons ook iets van de fijnstructuur van de mengkristallen in innerlijk evenwicht kunnen leeren kennen. Dit zal natuurlijk ook, en waarschijnlijk nog eerder het geval zijn, wanneer in de verschuiving van het innerlijk evenwicht een discontinuïteit optreedt, mits deze verschuiving, aan beide kanten der discontinuïteit, zich in het, voor het onderzoek toegankelijke temperatuurgebied maar ver genoeg naar de assen der pseudokomponenten voortzet. Ook dit behoort stellig tot de uitzonderingsgevallen, waarvan, bij breede opvatting, Ketelaar er een gevonden heeft in de stof Ag_2HgJ_4 .

Gelukkig bestaan er andere methodes die, *met elkaar gecombineerd*, bij uitstek geschikt zijn om tot de fijnstructuur van de vaste stof door te dringen. De eene bestaat uit de studie van het Ramanspectrum en de andere uit de bestudeering van de ultraroodabsorptie, maar, en dit is absoluut noodzakelijk, *alles bij verschillende temperaturen*. De eerste methode is op mijn laboratorium reeds door Dr. Gerding en den heer Nijveld met vrucht toegepast, terwijl de inrichting voor de tweede methode nog in wording is.

Ik heb hier gesproken over de fijnstructuur-onderzoeken, maar ik heb er nog niet op gewezen, dat aan deze studie moet voorafgaan het *thermodynamisch onderzoek*, dat ons onder gunstige omstandigheden het type van het pseudostelsel kan doen kennen, waarin het unaire stelsel gelegen is. Dit is reeds bij eenige stoffen gelukt en een paar maanden geleden nog bij het zoo interessante P_2O_5 , waarbij een tweede vloeistofphase werd ontdekt.

Ten slotte wil ik er nog op wijzen, dat het optreden van toestanden van orde en wanorde, welk verschijnsel het eerst door Bragg en Williams is bestudeerd, ook tot het gebied der complexiteitsverschijnselen behoort, zooals in een nog niet verschenen verhandeling is aangetoond.

Aan deze korte uiteenzettingen wil ik thans nog een wensch toevoegen voor de naaste toekomst. Deze wensch komt hier op neer, dat men zal inzien, dat er geen behoefte bestaat aan speculaties, maar wel aan ernstig experimenteel onderzoek, en dat het daarom een eerste vereischte is, aan onze universiteiten uitnemende experimentatoren met een degelijk theoretisch inzicht te kweeken. Daaraan bestaat nl. groote behoefte! Voordat onze leerlingen de universiteit verlaten, moeten zij bij hun promotie-arbeid met een leerrijk en aan experimenteele vaardigheid hooge eischen stellend probleem worstelen, om een physico-chemicus te worden, die de techniek zoo zeer behoeft,

Dit is steeds het principe geweest bij de opleiding der physico-chemici aan deze universiteit ¹⁾.

En thans wil ik eindigen met het uitspreken van de hoop, dat ik er in geslaagd ben mijn taak in den geest van Bakhuis Roozeboom en van van der Waals te volbrengen.

Nadat Professor Smits zijn toegejuichte rede beëindigd had, nam Dr. Büchner als voorzitter van het huldigingscomité het woord, om namens allen, die aan de huldiging hadden bijgedragen, den jubilaris als volgt toe te spreken.

Waarde Smits,

Ofschoon ik van meening was en ben, dat aan één uwer leerlingen het voorrecht behoorde toe te komen, op dezen dag het woord te voeren, ben ik geweken voor den op mij geoefenden aandrang, omdat ik onder de leden van het Comité uw oudste vriend en medewerker ben. Wij hebben toch in 1904 op voorstel van ons beider voortreffelijken leermeester Bakhuis Roozeboom samen een onderzoekje uitgevoerd: gij herinnert het u zeker, het betrof het stelsel chryseen-ether.

Hoe ver ligt die tijd achter ons! Hoezeer is het aspect der chemie veranderd! Toen trachtte Bakhuis Roozeboom met zijn leerlingen de studie der systemen van twee stoffen op den grondslag van de fasenregel te voltooien. Men kan zeggen, dat dit doel, zooals hij het zag, bij zijn dood in 1907 bereikt was.

Thans hoort dat alles tot de klassieke fysieke chemie. Reeds spoedig na 1907, het jaar van uw optreden als hoogleeraar aan onze universiteit, werden nieuwe banen geopend. Laue's ontdekking van de interferentie der Röntgenstralen deed een geheel nieuwe kristallografie ontstaan, die voor de chemie veel grootere betekenis kreeg dan de oude ooit gehad had. Bohr's atoomtheorie leverde de verklaring van het periodiek systeem der elementen en van het tegelijkertijd ontdekte verschijnsel der isotopie. De ontwikkeling der radioactiviteit, die reeds eerder aangevangen was, leerde de atomen als niet-stabiele systemen zien. Ook de leer der quanta en later de golfmechanica oefenden hun invloed — en een grooten — op de richting, waarin de chemie zich ontwikkelde. Er werden daardoor andere problemen aan de orde gesteld, nieuwe mogelijkheden tot proefneming geopend.

Gij hebt voor al deze ontdekkingen groote belangstelling getoond en er in uw onderzoekingen gebruik van gemaakt, ik denk hier aan de toepassing van het Raman-effect bij het SO_3 en van de zware waterstof bij de studie der overgangen van het ammoniumchloride. Maar toch hebt gij u niet afgewend van den eenmaal door u gekozen weg. Gij hadt u de verdere ontwikkeling van Bakhuis Roozeboom's schepping, de fasenleer, ten doel gesteld, gij hebt haar in een nieuwe richting geleid.

Hoewel men gemeend had, dat de stelsels van één component in beginsel volledig bekend waren, zijt gij er in geslaagd, op dit gebied onverwachte verschijnsels te ontdekken. 30 jaar van gestadigen arbeid hebt gij daaraan besteed, uitgaande van het denkbeeld, dat een enkelvoudige stof volstrekt niet zoo eenvoudig is

als zij lijkt. Gij hebt de juistheid daarvan bij een aantal stoffen — phosphor, phosphorpentoxide, zwaveltrioxide, om slechts enkele te noemen — bewezen en aangetoond, hoe het bijzondere gedrag dezer stoffen bij hun heterogene evenwichten met behulp van uw beschouwingen kan worden begrepen.

Gelijk de meeste nieuwe denkbeelden heeft ook het uwe niet terstond erkenning gevonden. Des te meer zult gij u erover verheugen, dat in het vorige jaar in besprekingen van uw nieuwste boek gezegd werd, dat elk fysisch chemicus het behoort te lezen, ja, dat het voor wie chemie studeert onmisbaar is.

De titel van dat boek luidt: de theorie der complexiteit en der allotropie. Men zou hierin even een strijd kunnen zien met uw werkelijke wetenschappelijke neigingen. Gij hebt toch altijd het experiment op de eerste plaats gesteld. Die moderne chemici, die de chemische wetten en verschijnselen in hun studeerkamer willen napluizen en als instrumenten slechts wiskundige formules hanteeren, zijn geen menschen naar uw hart. Voor u is en blijft het laboratorium de levensruimte van den chemicus. Het uitdenken van proeven, het ontwerpen van toestellen en het leiden der constructie ervan, is voor u steeds een behoefte geweest. Hoe stoutmoedig het idee van een apparaat ook mocht lijken, u wist het toch te laten uitvoeren.

Toestellen eischen ruimte. Gij hebt met de ruimte van het laboratorium gewoekerd, alle zalen zijn gebruikt om apparaten in op te bouwen; gij wist te bewerken, dat het laboratorium nog werd uitgebreid. Voor de generatie van 1900 is het dan ook haast onherkenbaar geworden.

En wanneer men zegt, dat het thans meer op een fysisch dan op een chemisch laboratorium gelijkt, dan is dit ook een gevolg van de voorliefde, die u van jongsaf voor de fysieke chemie hebt gehad. Het was immers uw overtuiging, dat chemische verschijnsels met fysieke methodes moeten worden onderzocht, een meening overigens, die thans wel door ieder wordt gedeeld.

Gij zoudt al het experimenteele werk, dat voor uw onderzoekingen noodig was, niet hebben kunnen verrichten, als gij u niet hadt weten te omringen met een schare toegewijde medewerkers, op wie u uw harts-tocht voor de chemie en het experimenteele onderzoek wist over te dragen. Zoozeer vermocht uw enthousiasme hen op te wekken, dat meermalen de waarnemingen op zon- en feestdagen, dag en nacht, in een ploegenstelsel werden voortgezet.

De liefde voor uw dagelijkschen arbeid, zooals slechts een geleerde of een kunstenaar die hebben kan, dat is wel de laatste oorzaak ervan, dat gij in zoovele opzichten op succes in uw loopbaan kunt terugzien, als ik dat zeggen mag. Want terugzien wilt gij niet! Nog steeds wilt gij vooruitzien, nog hebt gij plannen voor werk, dat gij hoopt te kunnen volvoeren.

Maar nu de verordening u dwingt, uit uw ambt te scheiden, hebben een aantal vrienden, collega's, assistenten, oud-leerlingen en leerlingen aan hun dankbaarheid en sympathie uiting willen geven. Zij meenden, dat in de toekomst — die nog ver moge zijn — in de verzameling portretten van hoogleeraren, die de Senaatskamer siert, het uwe niet mocht ontbreken. Zij vonden prof. Huib Luns bereid, het portret te schilderen, dat ik u hierbij aanbied. Moge het vele jaren uw woning sieren!

¹⁾ Dit laatste gedeelte heb ik hier verkort en eenigszins gewijzigd weergegeven. A. S.

Ik stel er prijs op, ook hier u, prof L u n s, den schilder, die onder alle omstandigheden schildert, den hartelijken dank van het Comité over te brengen voor wat u in een zoo ongunstigen tijd heeft gewrocht. Het moge voor u een voldoening zijn, te weten, dat u naar mijn en anderer meening S m i t s' krachtige figuur hebt weergegeven, zooals wij hem altijd hebben gekend.

Nog een enkel woord tot u, Mevrouw S m i t s. Het is niet gemakkelijk de vrouw van een professor te zijn. Een lotgenoot van u schijnt eens gezegd te hebben: de heeren zijn of den geheelen dag uit, komen ongeregeld thuis en sturen de huishouding in de war, of zij zijn den geheelen dag thuis, en dat is nog erger! Uw man behoort tot de eerste categorie, dat is dus de beste. Maar hoe dit zij, u heeft de wenschen van uw man steeds met opgeruimdheid aanvaard en hem daardoor de rust verschaft, die voor zijn werk noodzakelijk was. Zoo moeten wij ook u dankbaar zijn, en willen wij ook u in onze hulde betrekken. Mogen deze rozen daarvan de uitdrukking zijn.

Waarde S m i t s,

Gij moet uw ambtelijke werkzaamheden aanstonds neerleggen. Ik merkte het al op: zoo het één man zwaar valt, uit zijn werk te gaan, dan zijt gij dat. Toch hebt gij mij, kort geleden, gezegd, dat gij u verheugen zoudt, van de verantwoordelijkheid van het ambt ontheven te zijn. Want nu gij deze periode in het najaar ingaat, zult gij al uw tijd aan de wetenschap kunnen geven. Uw onverminderde geestdrift en ongebroken vitaliteit staan ons borg, dat gij ons nog met belangrijke uitkomsten zult verrassen, tot grooter roem — ook dan nog — van het laboratorium, waar gij na v a n 't H o f f en B a k h u i s R o o z e b o o m zoo lang den scepter hebt gezwaaid.

Na afloop van deze toespraak, sprak de rector-magnificus der Universiteit van Amsterdam, Prof. Dr. J. J. v a n L o g h e m, den scheidenden hoogleeraar op de volgende wijze toe:

Waarde Collega S m i t s,

De hulde door uw leerlingen U bij monde van Dr. B ü c h n e r bewezen, heeft op ons allen diepen indruk gemaakt. Van harte prijs ik u gelukkig en als voorzitter van den Senaat verheug ik mij bijzonder bij het aanschouwen van het welgelijkende portret, dat gij dankt aan het talent van Professor L u n s. Ik hoop immers, dat dit kunstwerk door u bestemd zal worden de verzameling van portretten in de Senaatskamer te verrijken.

Thans nog een woord ter gelegenheid van uw afscheid. Indien gij van mij een zacht verwijt verwacht, omdat gij u niet hebt willen onderwerpen aan een plechtigheid in de aula, doch in uw werkplaats uw laatste college hebt willen geven, dan verzeker ik u dat gij, zonder het te weten, uw verontschuldiging reeds hebt gemaakt. Toen ik u, eenigen tijd geleden, na het ambtelijke bericht van uw eervol ontslag tegen het einde van het academische jaar, de hand drukte en met enkele woorden mijn belangstelling uitte, hebt gij mij geantwoord: „maar ik blijf werken!” Dat gij met hart en ziel nog gebonden aan uw werk, ons in deze vertrouwde sfeer hebt willen ontvangen om ons een blik op het werk dat achter u ligt, te gunnen, spreekt van zelf.

Helaas ben ik niet bevoegd u om dat werk met een persoonlijk woord te eeren. Wel kan ik mij een leerling van B a k h u i s R o o z e b o o m noemen, maar als student in de geneeskunde leerde ik de hooge toppen der phasenleer nimmer bestijgen. Intusschen drong het vaak genoeg tot mij door met welk een hartstochtelijke overgave gij uw wetenschap beoefent en welk een geestdrift gij bij uw leerlingen en medewerkers weet te wekken. En ik herlas dezer dagen met genoegen het artikel, dat Dr. B i j v o e t acht jaar geleden in het Chemisch Weekblad aan u wijdde: met behulp van citaten in vier talen, alle ontleend aan waardeerende beoordeelingen door buitenlandsche geleerden van uw stoutmoedigen theoretischen en vernuftigen experimenteelen arbeid, schiep hij van uw levenswerk een heldere voorstelling, die tevens het karakter droeg van een internationaal eerbewijs.

Van ganscher harte verheugt zich de Senaat dan ook in uw welslagen en dankt u voor de toewijding waarmede gij uw ambtstaak hebt vervuld en voor de geestkracht en de bezieling waarmede gij uw leerlingen hebt gevormd.

Gedachtig aan uw devies „ik blijf werken”, voeg ik er den innigen wensch aan toe dat gij de vreugde van den arbeid nog lang moogt genieten.

Hierna was het woord aan den voorzitter van de natuur-philosophische faculteit, Prof. Dr. Th. J. S t o m p s, die de gevoelens van zijn collega's en hemzelf in de volgende woorden vertolkte.

Hooggeachte Collega S m i t s,

Ook mij zij het thans nog in mijne qualiteit van voorzitter der Faculteit van wis- en natuurkunde vergund, een woordje te spreken, zulks vooral, omdat zoo talrijke leden der Faculteit verhinderd zijn hier persoonlijk aanwezig te zijn, daar zij als deskundige of gecommitteerde werkzaam zijn. Meer dan 30 jaren lang hebt gij intensief aan het leven der Faculteit, aan colleges en examens, vergaderingen en promoties, deelgenomen en het valt ons moeilijk ons voor te stellen, dat wij het voortaan zonder u zullen moeten doen. Maar, helaas het onverbiddelek uur heeft geslagen, en het oogenblik is gekomen voor het spreken van een woord van oprecht gemeenden dank voor al hetgeen gij voor de Faculteit betekend hebt gedurende eene zoo lange levensperiode.

Dat wij daarbij niet in de laatste plaats denken aan uwe wetenschappelijke werkzaamheid, spreekt wel vanzelf. Wij allen weten, dat in uw laboratorium steeds met enthousiasme gewerkt is, met het gevolg, dat een lange reeks geschriften van u zelf en van uw leerlingen het kon verlaten, en wij kennen ook allen de onderwerpen, die u hebben beziggehouden, de phasenleer, de allotropie, de transmutatie en dat allermint droge onderwerp der intensieve droging, als bewijs van hunne beteekenis.

Ons beider leermeester K o r t e w e g heeft eens in de Faculteit gezegd — het is lang geleden, wel 30 jaar, maar wellicht herinnert gij het u nog — dat, als onze Faculteit er toe overgaat, iemand als hoogleeraar voor te dragen, wij er zeker van moeten zijn, dat hij een sieraad der Faculteit zal uitmaken. Gij moogt er u bij dit afscheid van overtuigd houden, dat de Faculteit u steeds als zoodanig heeft beschouwd en in de herinnering zal bewaren.

Uit naam van alle leden der Faculteit, aanwezige

en niet-aanwezige, wensch ik u hierbij nog vele jaren van goede gezondheid en vruchtbare werkzaamheden toe.

Vervolgens voegde spreker hieraan nog een kort persoonlijk woord toe, herinnerend aan de vriendschap, die hij steeds van Professor en Mevrouw S m i t s had mogen ondervinden.

Tenslotte verkreeg Professor S m i t s nog eens het woord tot het brengen van dank aan de verschillende sprekers en aan al diegenen, die het tot standkomen van het huldeblijk hadden mogelijk gemaakt en waarbij hij tevens den schilder van het portret, Professor H u i b L u n s, op geestige wijze zijn dank betuigde.

Na afloop der plechtigheid vond een zeer geanimeerde receptie plaats in de in receptiezaal getransformeerde Collegezaal van het laboratorium voor kristallografie, waar de vele aanwezigen de gelegenheid kregen om Professor S m i t s ook persoonlijk nog eens van hun belangstelling te doen blijken.

012 S : 541

BIBLIOGRAPHIE PROF. DR. A. SMITS.

1931—1940¹⁾.

A. Verhandelingen.

1931.

Met E. Beljaars, Die Komplexität des Arsentrionyds I. Verslag. Akad. Wetenschappen Amsterdam 34, 1141 (1931).

Met E. Beljaars, Die Komplexität des Arsentrionyds II. Ibid. 34, 1318 (1931).

Met J. L. Meyering en M. A. Kamermans, Die Komplexität des Aluminiumchlorids I. Ibid. 34, 1327 (1931).

1932.

Allotropie bei Flüssigkeiten II. Ibid. 35, 186 (1932); Z. physik. Chem. A 160, 225 (1932).

Met J. L. Meyering en M. A. Kamermans, Die Komplexität des Aluminiumchlorids II. Verslag. Akad. Wetenschappen Amsterdam 35, 193 (1932).

Met H. Gerding, Allotropie bei Flüssigkeiten III. Z. physik. Chem. A 160, 231 (1932).

Met E. J. Harmsen, Über die Dampflinie der Dreiphasenstreife für die Koexistenz von den zwei festen Komponenten mit Dampf eines binären Systems. Verslag. Akad. Wetenschappen Amsterdam 35, 700 (1932).

Met H. Gerding en F. Vermast, The transition from the ferromagnetic to the paramagnetic form for Manganese arsenide and Manganese Phosphide. Rec. trav. chim. 51, 1178 (1932).

1933.

Met C. H. MacGillavry, Die Umwandlung von festem NH_4Cl bei ungefähr -30° . Z. physik. Chem. A 166, 97 (1933).

Met E. Beljaars, Die Komplexität des Arsentrionyds. Ibid. 167, 273 (1933).

1934.

Met H. S. Vening Meinesz, J. A. A. Kruger en H. G. Roebersen, Untersuchungen zur Realisierung eines Zerfalls des Bleiatoms. Z. Elektrochem. 40, 71 (1934).

Met D. Cannegieter, Direkte Methode zur Bestim-

¹⁾ Voor verhandelingen en dissertaties tot en met 1 October 1931, zie Chem. Weekblad 28, 561 (1931).

mung der Kondensationswärme I. Versuche mit nicht intensiv getrockneten Flüssigkeiten. Z. physik. Chem. A 168, 391 (1934).

Met N. F. Moerman, Complexity of the solid State. Nature 134, 698 (1934).

Innere Gleichgewichte in den festen Phasen II. Physik. Z. 35, 914 (1934).

Antwort auf die zwei Bemerkungen der Herren K. Clusius und A. Perlick. Ibid. 35, 919 (1934).

Met D. Cannegieter, Untersuchungen über den Einfluss intensiver Trocknung auf die Einstellung des inneren Gleichgewichts III. Z. physik. Chem. A 171, 445 (1934).

1935.

Die verzögerte Ionenentladung als Ursache der Wasserstoffüberspannung und im allgemeinen der kathodischen Polarisation. Ibid. 172, 470 (1935).

Innere Gleichgewichte in den festen Phasen III. Physik. Z. 36, 367 (1935).

1936.

Met J. A. A. Ketelaar en G. J. Muller, Die Umwandlung von festem NH_4Br bei ungefähr -39° . Z. physik. Chem. A 175, 359 (1936).

Met N. F. Moerman, Innere Umsetzungen im System SO_3 I. Ibid. B 32, 369 (1936).

1937.

Met N. F. Moerman en J. C. Pathuis, Das Dipolmoment des Schwefeltrionyds. Ibid. B 35, 60 (1937).

Met N. F. Moerman, Die Dielektrizitätskonstante des flüssigen Schwefeltrionyds. Rec. trav. chim. 56, 169 (1937).

Met N. F. Moerman, Innere Umsetzungen im System SO_3 II. Z. physik. Chem. B 35, 69 (1937).

Met G. J. Muller, Die Umwandlung von festem NH_4I im Temperaturgebiet von -58° bis -40° . Ibid. 36, 140 (1937).

Met G. J. Muller, Bemerkungen über das Studium binärer Systeme deren eine Komponente eine heterogene Umwandlung mit heterogene Hysterese zeigt. Ibid. 36, 146 (1937).

Met G. J. Muller, Der Schmelzprozess von Quecksilber. Ibid. 36, 288 (1937).

Met G. J. Muller, The low-temperature Transformation of heavy Ammoniumchloride. Nature 139, 804 (1937).

Met G. J. Muller en F. A. Kröger, Die Art der Tieftemperaturumwandlung von ND_4Cl . Z. physik. Chem. B 38, 177 (1937).

1938.

Über die Vorbereitung für die Bildung neuer Phasen. Ibid. 39, 50 (1938).

Met J. A. A. Ketelaar en J. L. Meyering, Die Komplexität des Phosphorpentonyds II. Ibid. 41, 87 (1938).

Met J. L. Meyering, Die Komplexität des Aluminiumchlorids. Ibid. 41, 98 (1938).

Met D. Tollenaar en F. A. Kröger, Die Art der Tieftemperaturumwandlungen von ND_4Br I. „Eine retrograde Umwandlung“. Ibid. 41, 215 (1938).

Die retrograden Umwandlungen. Ibid. 41, 441 (1938).

1940.

Die Komplexität des Phosphorpentoxyds. III. Das auftreten von zwei flüssigen Phasen. Ibid. 46, 43 (1940).

B. Dissertaties.

M. M. H. T. E. Beljaars, De complexiteit van het Arseentrioxys, 1931.

F. A. F. Vermast, De overgang van den ferromagnetischen in den paramagnetischen toestand van mangaanarsenide en mangaanphosphide, 1932.

F. J. W. Engelhard, De kristalstructuur van geel Mercurijodide, 1932.

J. A. A. Ketelaar, Monomorphe overgangen in de kristalstructuren van Zilverkwikjodide, Aluminiumfluoride en Natriumnitraat, 1933.

D. Cannegieter, De invloed van intensieve droging op de condensatiewarmte, 1934.

J. L. Meyering, De complexiteit van het Aluminiumchloride, 1935.

H. W. Herreilers, Het systeem $\text{CO}_2\text{—H}_2\text{O}$, 1936.

N. F. Moerman, Het fysisch-chemisch gedrag van de complexe stof SO_3 , 1937.

G. J. Muller, De overgang van Ammoniumhaloiden bij lage temperaturen, 1937.

J. F. Strobos, De overgangen van Natriumnitraat en Thallonitraat in de vaste phase, 1939.

W. J. Nijveld, Studie van de complexiteit van het Zwaveltrioxyde door middel van het Ramaneffect, 1939.

F. A. Kröger, Luminescence in solids containing manganese, 1940.

Verder verscheen in April 1938 een geheel bewerkte herdruk van „Die Theorie der Allotropie” (1921, Leipzig, Johann Ambrosius Barth) onder den naam „Die Theorie der Komplexität und der Allotropie” (1938, Verlag Chemie, Berlin).

H. GERDING.

661.876.285 : 543.7

DE ANALYSE VAN ZINKGROEN ¹⁾ EN ZINKGEEL.

door

J. H. VAN DER MEULEN.

Samenstelling.

Zinkgroen wordt verkregen door zinkgeel (een basisch zinkchromaat, dat bovendien nog kaliumchromaat bevat), innig te mengen en te vermalen met Berlijnsch blauw. Bovendien kunnen natuurlijk nog bepaalde „versnijdingsmiddelen” zooals bijv. BaSO_4 zijn toegevoegd ²⁾.

Analysemethode.

Voorbereiding van het monster. 5,000 gram zinkgroen worden in een mortier innig gemengd en fijn-gewreven met 15,000 gram zuiver watervrij natrium-

carbonaat. Aldus voorbereid wordt het zinkgroen bij het ontsluiten quantitatief ontleed.

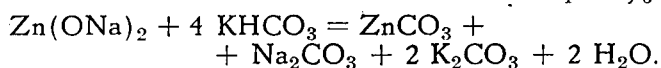
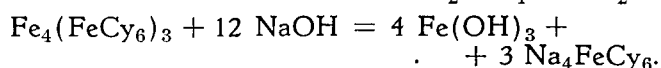
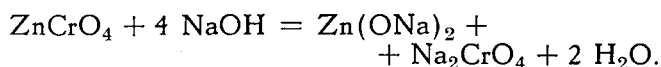
Ontsluiten van het zinkgroen.

1e Methode. In een hoog bekerglas van ca. 300 cm^3 worden 4,000 gram van het zinkgroen-natriumcarbonaatmengsel (= 1 gram zinkgroen) in 50 cm^3 koud water gesuspenderd en met een glasstaaf, die gedeeltelijk met een gummislang is overtrokken, in de vloeistof zoo fijn mogelijk verdeeld. Hierbij treedt een vlokking van het oorspronkelijk fijne poeder op. Grove stukjes worden tusschen den glaswand en de glasstaaf fijngedrukt en daarna wordt de vloeistof onder roeren gedurende 5 minuten gekookt. Vervolgens worden 50 cm^3 koud water en 10 cm^3 normale waterstofsupteroxydoplossing toegevoegd en wordt opnieuw gedurende 5 minuten gekookt. Daarna wordt tot ongeveer 40°C afgekoeld en gefiltreerd door bijv. een gehard Delta-filter No. 310 of een overeenkomstig soort, dat een oppervlakte bezit, die zich gemakkelijk laat reinigen. Het neerslag wordt met heet water grondig uitgewasschen en het filtraat na afkoelen opgevuld tot 250 cm^3 .

2e Methode. 4,000 gram van het zinkgroen-natriumcarbonaatmengsel (= 1 gram zinkgroen) worden in een hoog bekerglas van 300 m^3 inhoud overgoten met 25 cm^3 5 normale kali- of natronloog. Met een glasstaaf worden de samenballende deeltjes fijngemaakt. Een zacht verwarmen der vloeistof begunstigt de ontleding en het oplossen van het zinkchromaat en het Berlijnsch-blauw. Hierbij wordt het niet complex gebonden ijzer als ferrihydroxyde afgescheiden. Vervolgens wordt de loog verdund met 25 cm^3 water en de aldus verkregen vloeistof langzaam tot het kookpunt verhit. Het ijzerhydroxyde scheidt zich in vlokken af, waarna nogmaals 50 cm^3 water alsmede 10 cm^3 normaal waterstofsupteroxyde worden toegevoegd; vervolgens wordt opnieuw opgekookt. Eventueel aanwezige, gemakkelijk bezinkende, kleine zwarte of bruine korreltjes worden met de glasstaaf fijngemaakt.

De vloeistof — ca. 100 cm^3 — wordt nu bij kookhitte onder roeren gedeeltelijk geneutraliseerd met 15 cm^3 5 n zoutzuur. Hierbij ontstaat een sterke troebeling van neergeslagen basisch zinkcarbonaat. Terwijl de vloeistof kookt, wordt de resterende loog omgezet in carbonaat door toevoegen van 5 gram kaliumbicarbonaat in poedervorm ³⁾. Het zink scheidt zich daarbij direct quantitatief in een gemakkelijk filtreerbare vorm af en dit neerslag laat zich vlug met water uitwasschen.

Hierbij spelen zich de volgende reacties af:



Er vormt zich dus een oplossing, welke het chromaat als Na_2CrO_4 en het complexe ijzercyanide als

¹⁾ Zie J. H. van der Meulen, De analyse van chromaat-groen etc., Chem. Weekblad 36, 51 (1939).

²⁾ De normalisatie-commissie heeft nòch voor zinkgeel, nòch voor zinkgroen een analysevoorschrift opgesteld, maar zich beperkt tot het geven van een definitie en het opsommen van een reeks van zuiverheidseischen. Zie hierover Normaalblad N 901.

³⁾ Men kan ook aan de alkalische zinkoplossing zooveel zoutzuur toevoegen als overeenstemt met de 25 cm^3 5 normale loog, waarin het zinkgroen werd opgelost. Doelmatig laat men het zoutzuur uit een pipet onder roeren in de kokende oplossing vloeien.

Na_4FeCy_6 bevat, terwijl het *neerslag* uit zinkcarbonaat en ferrihydroxyde bestaat.

De oplossing met het neerslag wordt afgekoeld tot 30 à 40° C en gefiltreerd, het neerslag grondig uitgewasschen en het filtraat ten slotte aangevuld tot 250 cm³.

A. Analyse van het filtraat.

1. *CrO₃-bepaling.* Aan 50 cm³ oplossing = 200 mg zinkgroen worden achtereenvolgens toegevoegd 5 cm³ normale KJ-oplossing, 10 cm³ 5 normaal zoutzuur en 5 cm³ 0,5 moleculaire zinksulfaatoplossing. Na 5 minuten wordt het afgescheiden jodium getitreerd met 1/10 n thiosulfaat.

1 cm³ 1/10 n thiosulfaat = 3,333 mg CrO₃.

2. *Na₄FeCy₆ resp. Fe₄(FeCy₆)₃-bepaling.* Nadat jodometrisch het gehalte aan CrO₃ is bepaald, worden opnieuw 50 cm³ oplossing afgemeten, aangezuurd met 10 cm³ 8 n H₂SO₄ en gereduceerd met een kleine overmaat ca. 1/10 normale NaHSO₃-oplossing. In plaats van bisulfiet kan ook waterstofsulfoxyd gebruikt worden. Het chromaat gaat hierbij over in chromizout. De overmaat SO₂ of H₂O₂ wordt onder toevoeging van enkele druppels Erioglaucin A (0,5 procentig) met permanganaat weggenomen. Vervolgens worden 5 cm³ half moleculaire zinksulfaatoplossing en 5 cm³ normale KJ-oplossing toegevoegd en het afgescheiden jodium met 1/10 n thiosulfaat (stijfsel als indicator) getitreerd.

1 cm³ 1/10 n thiosulfaat = 28,635 mg Fe₄(FeCy₆)₃.

B. Analyse van het neerslag.

Het neerslag, dat bij de ontsluiting van een zuiver zinkgroen uit zinkcarbonaat en ferrihydroxyd bestaat, wordt als volgt behandeld:

Het filter, bijv. een gehard Delta-filter No. 310, wordt boven het bekglas, waarin de ontsluiting plaats vond, voorzichtig geopend en het neerslag zoo volledig mogelijk met water in het glas gespoten. Vervolgens wordt het filter weer gevouwen in den trechter geplaatst en met 25 cm³ heet normaal zwavelzuur grondig uitgewasschen. De zure vloeistof wordt in het bekglas met het zinkneerslag opgevangen en het filter enkele malen met kleine hoeveelheden heet water uitgewasschen. Het neerslag lost bij verwarming in het zuur op en deze oplossing moet praktisch gesproken kleurloos of ten hoogste even geel getint zijn. Het komt meermalen voor, dat het neerslag een gering residu achterlaat, dat na het bezinken zwak groen van kleur is. Dit is klaarblijkelijk een spoor zinkferrocyanide met Berlijnsch-blauw, dat zich teruggevormd heeft.

Hoewel dit residu meestal verwaarloosd mag worden wegens de minimale hoeveelheid, is het echter ook met geringe moeite om te zetten in oplosbaar natriumferrocyanide en onoplosbaar ZnCO₃ en Fe(OH)₃.

Men gaat daarbij als volgt te werk:

De zure vloeistof wordt weer door hetzelfde filter gefiltreerd en is nu volmaakt helder en kleurloos. Bij het uitwasschen wordt het residu in de punt van het filter verzameld en de trechter vervolgens op een reageerbuis geplaatst. Het residu wordt begoten met 4 × 5 cm³ kokende normale soda-oplossing. Hierbij gaat zoowel van het Berlijnsch-blauw als ook van het zinkferrocyanide het cyaancomplex als Na₄FeCy₆ in oplossing. Vervolgens wordt met water de overmaat

soda uit het filter gewasschen. Het nu nog aanwezige residu wordt met 2 × 5 cm³ kokend normaal zwavelzuur gedrenkt. Daardoor gaan het achtergebleven Fe(OH)₃ en ZnCO₃ eveneens in oplossing. Het sodafiltraat voegt men bij de chromaatoplossing, het zwavelzuur-filtraat bij de zink-ijzeroplossing.

De zink-ijzeroplossing wordt gedeeltelijk geneutraliseerd met evenveel normale KOH-oplossing als er normaal zwavelzuur is gebruikt om het *restant* Fe(OH)₃ en ZnCO₃ in oplossing te brengen. Vervolgens wordt aan deze oplossing, die 100—150 cm³ bedraagt, 20 cm³ 2 n ammoniumacetaat toegevoegd en onder roeren enkele minuten gekookt. De vloeistof kleurt zich bruinrood en spoedig scheidt zich het ijzer als ferrihydroxyde quantitatief af. De vloeistof wordt, zoodra het ijzer uitgevlokt is, volkomen kleurloos en helder. Nu wordt het ijzerhydroxyde gefiltreerd door glas of papier en het filtraat, dat het zink bevat, na afkoeling verdund tot 250 cm³.

3. *Bepaling van het ijzer.* Het goed uitgewasschen ferrihydroxydneerslag wordt bespoten met 50 cm³ heet normaal zoutzuur met behulp van een pipet met fijne opening. Het zoutzuur wordt in hoeveelheden van telkens 5 cm³ op het filter gespreid. Na afkoeling wordt de kolf met koolzuur gevuld, met 10 cm³ normale KJ-oplossing het ferrizout gereduceerd en na 20 minuten gesloten staan in het donker het afgescheiden jodium met 1/10 n thiosulfaat getitreerd.

1 cm³ 1/10 n thiosulfaat = 5,584 mg ijzer (Fe).

4. Bepaling van het ZnO-gehalte.

Principe der zinktitratie. Deze titratie met K₄FeCy₆-oplossing als titreevloeistof en diphenylamine als indicator berust op het feit, dat een K₄FeCy₆-opl., die gelijktijdig een weinig K₃FeCy₆ (ongeveer 150 mg/liter) bevat, bij het titreeren eener zinkoplossing, waaraan enkele druppels diphenylamine (1 gram amine in 100 cm³ 8 n H₂SO₄) zijn toegevoegd, hieraan een blauwe kleur verleent, welke zoolang blijft bestaan tot het zink als K₂Zn₃(FeCy₆)₂ is neergeslagen. De kleur slaat dan over blauw en violet-blauw plotseling in groen om. Omtrent bijzonderheden zij verwezen naar I. M. Kolthoff-Massanalyse II, 2e Aufl., blz. 265/267.

Bij het instellen van een onderzoek, in hoeverre met deze methode quantitative resultaten te bereiken zijn, werd het volgende waargenomen:

Met behulp van chemisch zuiver zink en zoutzuur (50 cm³ 5 n) werd een zinkchloride-oplossing bereid, welke per liter 5,000 gram chemisch zuiver zink bevatte.

20 cm³ dezer zinkoplossing zijn derhalve aequivalent met 20,4 cm³ eener 1/20 moleculaire K₄FeCy₆-oplossing, welke op haar beurt ingesteld werd door titreeren met 1/10 n kaliumpermanganaat en Erioglaucin A als indicator.

Het titreeren der zinkoplossing geschiedt als volgt:

Aan 20 cm³ zinkoplossing werden toegevoegd 20 cm³ eener oplossing bevattend 1 mol (NH₄)₂SO₄ en 1 mol KHSO₄ per liter en 10 cm³ 8 n zwavelzuur.

De aldus verkregen oplossing is dus ca. 2 n aan zwavelzuur. Verder werden toegevoegd 1—2 cm³ K₃FeCy₆-opl. bevattend 4 gram ferricyanide per liter⁴⁾ en drie druppels eener diphenylaminoplossing

⁴⁾ De K₃FeCy₆-oplossing wordt derhalve vóór de titratie aan de zinkoplossing toegevoegd en niet gedurende het titreeren met de K₄FeCy₆-oplossing, die dan ook geen K₃FeCy₆ bevat.

met 1 gram diphenylamine in 100 cm³ 8 n zwavelzuur. De vloeistof neemt daarbij een violetblauwe kleur aan. De titratie wordt uitgevoerd in een Erlenmeyerkol, welke met een goed passende gummistop kan worden afgesloten. Onder omzwenken wordt langzaam getitreerd. Af en toe wordt de kol gesloten en krachtig geschud. Bij het begin der titratie slaat de violetblauwe kleur om in donkerblauw, terwijl tegen het eind der titratie de blauwkleuring zwakker wordt. Zoodra ongeveer 20 cm³ ferrocyaniide oplossing zijn toegevoegd, wordt krachtig en *langdurig* geschud. De kleur verandert daarbij langzaam in grauw-blauw om dan geleidelijk weer in violetblauw over te gaan. Men titreert nu voorzichtig druppelsgewijze verder, schudt nog eens krachtig door tot ten slotte één enkele druppel de kleur van grauwblauw in geelgroen doet omslaan. Eén kleine druppel der gebruikte zinkoplossing doet de grauwblauwe tint terugkeeren.

Talrijke titraties gaven een K₄FeCy₆-verbruik aan van 20,20—20,25 cm³ in plaats van 20,4 cm³.

Indien men echter op de boven omschreven wijze eerst bijv. 5 cm³ zinkoplossing titreert tot de blauwe kleur juist is verdwenen en dan opnieuw 20 cm³ zinkoplossing toevoegt en vervolgens als boven aangegeven titreert, dan bedraagt het verbruik aan ferrocyaniideoplossing juist 20,4 cm³ en stemt dus met de theoretische waarde overeen, zoodat men de ferrocyaniide-oplossing niet op een zinkoplossing van bekend gehalte behoeft in te stellen en men derhalve ook niet met een „onzeker factor” behoeft te werken.

Titratie der zinkoplossing.

Benodigde reagentia.

Zinksulfaatoplossing. 0,075 Mol = 21,566 gram ZnSO₄, 7 aq/liter.

K₄FeCy₆-oplossing. Een met 2 gram K₂CO₃ gestabiliseerde oplossing van 21,17 gram = $\frac{1}{20}$ Mol K₄FeCy₆, 3aq per liter. Deze oplossing wordt ingesteld door titreeren met $\frac{1}{10}$ n kaliumpermangaanoplossing.

K₃FeCy₆-oplossing. 4 gram K₃FeCy₆/liter.

Diphenylaminindicator. 1 gram diphenylamine in 100 cm³ 8 n zwavelzuur.

Sulfaatoplossing. 1 mol (NH₄)₂SO₄ en 1 mol KHSO₄ per liter. Men neme van beide zouten 135 gram en losse deze samen op tot 1 liter.

Zwavelzuur. Sterkte 8 n.

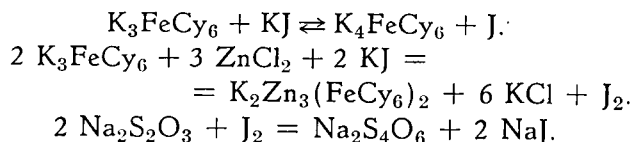
Zoals hierboven werd aangegeven worden 5 cm³ zinksulfaatoplossing, 20 cm³ sulfaatoplossing, 10 cm³ zwavelzuur 8 n, 1—2 cm³ K₃FeCy₆-oplossing en 3 druppels diphenylamine-indicator afgemeten en op grauw-groen getitreerd met de $\frac{1}{20}$ n K₄FeCy₆-oplossing, waarvoor ongeveer 5 cm³ nodig zijn. Ook hier tegen het einde der titratie krachtig schudden. Vervolgens worden van de te onderzoeken zinkoplossing 50 cm³ in het verkregen reactiemengsel gepipetteerd, waarbij de blauw-violetten kleur weer optreedt. Met de K₄FeCy₆-oplossing wordt weer op groen getitreerd onder herhaald krachtig schudden.

1 cm³ $\frac{1}{20}$ n K₄FeCy₆-oplossing = 6,103 mg ZnO = 4,903 mg Zn.

2e Methode.

Jodometrische bepaling van zinkzouten. Veel eleganter en eenvoudiger dan op de boven omschreven wijze kan het zink jodometrisch worden bepaald.

Hierbij wordt namelijk van de volgende reacties gebruik gemaakt:



Een neutrale of zwak zure, verdunde oplossing van kaliumferricyanide en joodkalium werken slechts uiterst langzaam op elkaar in en des te langzamer, naarmate de concentraties aan K₃FeCy₆ en KJ geringer zijn.

Voegt men echter aan een dergelijke oplossing een zinkzout toe, dan reageeren de componenten *onmiddellijk en quantitatief* met elkaar onder afscheiding van jodium en kaliumzinkferrocyanide, K₂Zn₃(FeCy₆)₂, dus zoodanig, dat 3 moleculen zinkchloride twee atomen jodium vrijmaken. Hieruit volgt, dat een zinkoplossing, welke 0,075 mol zink per liter bevat aequivalent is met eene $\frac{1}{20}$ normale jodiumoplossing, zoodat 1 cm³ $\frac{1}{20}$ n thiosulfaat overeenstemt met 6,103 mg ZnO en met 4,903 mg Zn.

De titratie vindt op de volgende wijze plaats:

Men neme van eene ca. $\frac{1}{20}$ moleculaire K₃FeCy₆-oplossing (met rond 16,5 gram van dit zout per liter) 25—50 cm³, losse hierin op 2 gram KCl en verdunne met 100 cm³ water en 5 cm³ normaal azijnzuur. Vervolgens voege men hieraan toe 25 cm³ der neutrale of zwak zure zinkoplossing, 5 cm³ normale KJ-oplossing en 5—10 cm³ 0,5 moleculair bariumacetaatoplossing en titreere met $\frac{1}{20}$ n thiosulfaat (stijfsel als indicator) op citroengeel. Men zorge er voor, dat van het K₃FeCy₆ na de titratie nog 5—10 cm³ in overmaat aanwezig zijn.

1 cm³ $\frac{1}{20}$ n thiosulfaat = 6,103 mg ZnO = 4,903 mg Zn.

Men houde bij het titreeren de volgende voorwaarden in het oog:

1e. De oplossing moet zoo zijn samengesteld, dat een ruime hoeveelheid kaliumzout, bijv. KCl-aanwezig is om de vorming van K₂Zn₃(FeCy₆)₂ zooveel mogelijk te bevorderen.

2e. De overmaat K₃FeCy₆ neme men niet *onnodig hoog*. Een overmaat van 5—10 cm³ $\frac{1}{20}$ moleculaire oplossing is zeer doelmatig.

3e. Men gebruike een kleine hoeveelheid jodidoplossing, bijv. niet meer dan 3—5 cm³ normaal.

4e. Het volume eener te titreeren vloeistof, die 10—20 cm³ $\frac{1}{10}$ n thiosulfaat vereischt, bedrage ca. 125—250 cm³. Deze oplossing moet zuur reageeren op methyloranje. Mineraalzuur, zooals HCl en H₂SO₄, in de zinkoplossing moet worden vermeden, wat kan geschieden door af te stompen met een voldoende hoeveelheid bariumacetaat.

De boven omschreven jodometrische bepaling van zink is op tal van zinkhoudende producten van toepassing, zooals bijv. bij het onderzoek van zinkwit, lithopone, zinkgeel, enz.

Als speciaal geval zij nog de analyse van *zinkgeel* vermeld, welke al een bijzonder eenvoudigen vorm aanneemt. Ze kan als volgt worden uitgevoerd:

Analyse van zinkgeel. 2,000 gram zinkgeel worden met behulp van 50 cm³ n zoutzuur in een maatkol van 500 cm³ gespoeld en in oplossing gebracht, waarna aangevuld wordt tot 500 cm³.

CrO₃-bepaling. 50 cm³ oplossing, 10 cm³ n KJ

en 10 cm³ 5 n zoutzuur worden op de bekende wijze getitreerd met 0,1 n thiosulfaat.

1 cm³ $\frac{1}{10}$ n thiosulfaatopl. = 3,333 mg CrO₃.

ZnO-bepaling. Aan 50 cm³ oplossing worden achtereenvolgens toegevoegd:

2 gram KCl, 100 cm³ water, 5 cm³ n azijnzuur en 10 cm³ 0,5 moleculaire bariumacetaatoplossing, welke men onder omzwenken van de vloeistof laat toevoelen⁵⁾. Het aanwezige chroomzuur wordt als BaCrO₄ afgescheiden en *stoort verder niet*. Na ca. 3 minuten worden nog toegevoegd:

10 cm³ K₃FeCy₆-oplossing ($\frac{1}{10}$ mol per liter) en 3—5 cm³ n KJ-oplossing.

Na enkele minuten wordt de oranjekleurige suspensie met $\frac{1}{20}$ n thiosulfaat op lichtgeel en ten slotte met behulp van stijfseloplossing over groen op citroengeel getitreerd.

1 cm³ $\frac{1}{20}$ n thiosulfaatoplossing = 6,103 mg ZnO of 4,903 mg Zn.

Arnhem, 20 Juni 1940.

PERSONALIA, ENZ.

Nederlandsch Instituut voor Efficiency.

Mr. J. L. C. van Meerwijk, Voorzitter van dit Instituut, heeft zijn functie neergelegd; in zijn plaats is gekozen Mr. B. A. van Schaik, Directeur van de Coöp. Vereeniging „Centraal Beheer” G.A. In verband met deze voorzitterswisseling bevatten de Korte Mededeelingen van het Ned. Instituut voor Efficiency en het Ned. Instituut voor Documentatie en Registratuur van Augustus 1940 een waardeerd artikel over den afgetreden Voorzitter en diens werkzaamheden als zoodanig.

* * *

Voorlichting bij de warmte- en krachtvoorziening.

De beide warmte-economische vereenigingen, de Vereeniging van Gebruikers van Stoomketels en Krachtwerktuigen te Amersfoort en Groningen en de Vereeniging Bureau voor Warmte- en Krachteconomie te Hilversum, die sinds Maart van dit jaar tot samenwerking zijn gekomen, hebben in contact met het Rijksinstituut voor Brandstoffeneconomie te 's-Gravenhage, een oproep gericht tot de industrieelen in Nederland, waarin zij er de aandacht op vestigen, dat de huidige omstandigheden het gebiedend noodzakelijk maken bij het gebruik van brandstoffen de grootste zuinigheid in acht te nemen en het derhalve een eisch is alle voor ieder bedrijf noodige maatregelen te treffen om tot de grootste economie bij brandstofverbruik te komen. De beide vereenigingen stellen in samenwerking met het Rijksinstituut voor Brandstoffeneconomie hare ervaring, die over tientallen jaren reikt, aan hare leden ter beschikking.

Het streven der vereenigingen kan de brandstofpositie van geheel Nederland ten goede komen en heeft derhalve ook een nationale betekenis naast die voor ieder bedrijf afzonderlijk.

* * *

De N.V. Ramie Union, Enschede, heeft den heer Ir. A. G. Biemond, procuratiehouder dier firma, tot Directeur der vennootschap benoemd.

TER BESPREKING ONTVANGEN BOEKEN.

(aanvragen te richten tot de redactie).

Aanvulling op Mededeeling No. 17 van de Commissie voor het onderzoek van gewapend metselwerk. Centraal Instituut voor Materiaalonderzoek, 's-Gravenhage, 1940, 15 × 21 cm, 7 pp., gratis.

A. S. T. M. Standards (Index to) including tentative standards. Including list in sequence of serial designations. American

⁵⁾ Om te voorkomen, dat in de ferricyanide-oplossing event. aanwezig ferrocyanide het analyse-resultaat zou beïnvloeden, men zou te weinig ZnO vinden — voeg men aan de zure zinkchromaatoplossing *eerst* de ferricyanideoplossing en *daarna* de bariumacetaatoplossing toe. Zodoende wordt ferrocyanide, voor zoover het aanwezig *mocht* zijn, tot ferricyanide geoxydeerd.

Society for Testing Materials, Philadelphia, Pa., January 1940, 15 × 23 cm, 152 pp.

H. Cornelius, Kupfer im technischen Eisen, Reine und angewandte Metallkunde, Bd. 4. J. Springer, Berlin, 1940, 16 × 24 cm, 225 pp., 165 Abb., RM. 27.—, geb. RM. 28.50.

D. van Duijn, Bijdrage tot de kennis van de wolframbronzen. N.V. W. D. Meinema, Delft, 1940, 16 × 25 cm, 83 pp., ing. f 2.25.

H. Fricke, Weltäther-Forschung. Ein Aufbauprogramm nach dem Umsturz in der Physik. Verlag R. Borkmann K.-G., Weimar, 1939, 16 × 23 cm, 141 pp., RM. 28.50.

J. W. Gonggrijp, De beteekenis van de exploitatie van rozenhoutolie, afkomstig van Aniba rosaeodora Ducke, en De beteekenis van de productie en van het verbruik van dennenhars en terpentijn in Nederlandsch-Indië. Berichten van de Afdeeling Handelsmuseum van de Ver. Koloniaal Instituut, No. 138 en 140. De Bussy, Amsterdam, 1939, 14 × 21 cm, 12 en 19 pp., f 0.40 en f 0.40.

C. W. Kosten, Rubber as anti-vibration material. Mededeelingen van de Rubber-Stichting, No. 16. Rubber-Stichting, Amsterdam, 1940, 16 × 24 cm, 16 pp.

J. J. Lehr, Over de betekenis van borium voor de landbouw (Speciaal met betrekking tot de Nederlandsche landbouw). Kniphorst's Boekhandel, Wageningen, 1940, 15 × 24 cm, 82 pp., f 0.75.

C. Meijer, Proeven en waarnemingen over aardappelschurft. Voor het departement van Economische Zaken, Directie van den Landbouw, Algemeene Landsdrukkerij, 's-Gravenhage, 1940, 17 × 24 cm, 80 pp.

E. G. Mulder, Over de betekenis van koper voor de groei van planten en micro-organismen (in het bijzonder een onderzoek naar de oorzaak der ontginningsziekte). H. Veenman & Zonen, Wageningen, 1938, 16 × 25 cm, 133 pp., f 3.50.

Mr. C. Rothe, Industrieën in Ned.-Indië. IV. Leder- en lederwaren, papier- en houtbewerkingsindustrie. V. Zeep-, verf- en inkt-, rubberwaren-, verbandstoffen-industrie. Berichten van de Afd. Handelsmuseum van de Ver. Koloniaal Instituut, No. 129 en 141. De Bussy, Amsterdam, 1938 en 1939, 14 × 21 cm, 32 en 36 pp., f 0.60 en f 0.60.

The problem of accidents from falls of ground. Part I: Introduction. What every mining man should know. No. 6. For the Safety in Mines Research Board by H. M. Stationery Office, London, 1939, 18 × 24 cm, 29 pp., 25 illustr., 3 d. net.

W. Spoon, Palmkerndoppen en Agel- en bagorzakken. Berichten van de Afd. Handelsmuseum van de Ver. Koloniaal Instituut, No. 142 en 143. De Bussy, Amsterdam, 1940, 14 × 21 cm, 16 en 15 pp., elk f 0.40.

W. Spoon en Wa. M. Sessler, Drijfvermogen van met paraffine geconserveerd balsa-hout en Het begrip „Javakapok” van de Nederlandsche Warenwet. Berichten van de Afd. Handelsmuseum van de Ver. Koloniaal Instituut, No. 135 en 136. De Bussy, Amsterdam, 1939, 14 × 21 cm, 18 en 12 pp., elk f 0.40.

E. F. Terroine, Le métabolisme de l'azote. Physiologie des substances protéiques. II. Dégénération, synthèse, métabolisme intermédiaire. Fascicule 2, Le catabolisme protidique. Les traits communs du catabolisme des acides aminés: uréogénèse et uricogénèse, formation de substances ternaires, combustion. Les problèmes biologiques XXIII. Presses Universitaires de France, 1939, 16 × 25 cm, 410 pp., frs. 60.—.

Voordrachten van de vacatie-leergang voor verwarmings-techniek, gehouden op 24 en 25 Augustus 1939. Warmte-Stichting en Drukkerij Schotanus & Jens, Utrecht, 1940, 15 × 24 cm, 152 pp., f 2.—.

Wegen der wetenschap. Uitgangspunt, richting en doel. Derde interfacultaire leergang der Rijks-Universiteit te Groningen. J. B. Wolters, Groningen—Batavia, 1940, 16 × 23 cm, 136 pp., f 1.90.

K. Zijlstra, Onderzoekingen over de eerste ontwikkelingsperiode der jonge graanplant. Verslagen van landbouwkundige onderzoekingen. No. 45 (17) A. Voor het Departement van Economische Zaken, Directie van den Landbouw, Algemeene Landsdrukkerij, 's-Gravenhage, 1939, 17 × 24 cm, 45 pp.

CORRESPONDENTIE ENZ.

Op Donderdag 25 Juli heeft een der leden een verkeerde regenjas medegenomen uit Hotel Figi. Hem wordt verzocht zich in verbinding te stellen met Dr. J. H. van der Grient, Leeghwaterstraat 14, Haarlem, bij wien hij de abusievelijk medegenomen tegen zijn eigen jas (Falcon) kan ruilen.

VRAAG EN AANBOD.

Plaatsing geschiedt alleen voor leden der
Nederl. Chem. Vereeniging.

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

Ter overneming gevraagd:

Broedstoofje voor bacteriën.
Pauling en Wilson, *Introd. to quantum mechanics*, 1935.
Pauling, *The nature of the chem. bond and the structure of mol.*
and crystals, 1939.
v. Arkel—de Boer, *La valence électrostatique*.
„*Faraday*”, dl. I t/m IV.

Ter overneming aangeboden:

Lunge, *Chem.-techn. Untersuchungsmeth.* 3 dln., 5e dr. 1904—1905.
Engler-Höfer, *Das Erdöl*, 5 dln. met tab., 1909—1919.
Carlington-Ellis, *The hydrogenation of oils*, 2e dr., 1920.
Noël Deerr, *Cane sugar*, 1911.
Handb. voor de rietsuikercult. en de suikerrietfabricage, div.
auteurs, 5 dln., 1904—1915.
Hofmann, *Lehrb. d. anorg. Chemie*, 6e. Aufl., 1928, orig. band.
Eggert, *Lehrb. d. physikal. Chemie*, 1926, orig. band.
Fischer u. Orth, *Chemie des Pyrrols*, Bd. I, 1934, orig. band.
Handwörterbuch d. Naturwissensch. Bd. I—X.
Ullmann, *Enzyklop. d. techn. Chem.* Bd. 1—14, 1914.
Chem. Engineering and chem. catalogue, 4th ed.
Meyer-Jacobson, *Org. Chemie*, I u. II (elk 2 dln.), 1907.
Meyer-Jacobson, *Org. Chemie*, cycl. verb. 1920.
Abegg, *Handbuch d. anorg. Chem.*, 1908.
Lunge-Berl, *Chem. techn. Untersuch.* I, II, III, 1909.
Vanino, *Präparat. Chemie* I u. II, 1913.
Lange, *Chem. techn. Vorschriften*, 1920.
Erdman Königs, *Warenkunde*, 14e Aufl., 1906.
Annual reports of the soc. of chem. industrie on the progress of
app. chem., 1928 t/m 1930.
Chamberlain, *Chemistry in agriculture*.
Lamborn-Appert, *Fabrication moderne des savons, bougies-gly-*
cérines, 1923.
v. d. Jagt, *Handl. en tabellen voor onderzoekingen in het lab. v.*
suikerscholen, 1917.
Hummelink en Brunings, *Suiker, moderne stoom-economie bij de*
verdamping, 1915.
Alexander, *Coll. chem., theor. and applied*.
Kruyt, *Inl. tot phys. chem.*, 1924.

Economische Berichten.

Nadere inlichtingen verstrekt het Bureau der Vereeniging van
de Nederlandsche Chemische Industrie, Laan Copes van Catten-
burch, den Haag ¹⁾.

Rijksbureau voor non-ferro-metalen.* Bij beschikking van
den Secretaris-Generaal van het Departement van Handel,
Nijverheid en Scheepvaart zijn aangewezen als directeurs van
het Rijksbureau voor non-ferro-metalen E. de Jong en H. G. J.
Reynvaan.

Rijksbureau voor verwerkende industrieën.* Bij beschikking
van den Secretaris-Generaal, wnd. Hoofd van het Departement
van Handel, Nijverheid en Scheepvaart, opgenomen in de Neder-
landsche Staatscourant van 5 Augustus j.l. No. 150, is in-
gesteld een Rijksbureau voor verwerkende industrieën, gevestigd
te 's-Gravenhage. De leiding van het Rijksbureau berust bij een
gedelegeerde van den Secretaris-Generaal van het Departement
van Handel, Nijverheid en Scheepvaart. Als gedelegeerde is
aangewezen: Dr. E. L. Kramer. Bij voornoemd Rijksbureau
worden de volgende secties ingesteld:

a. een sectie keramische industrie, gevestigd te 's-Gravenhage;
b. een sectie grafische industrie, gevestigd te Amsterdam.

De dagelijksche leiding van de sectie keramische industrie
berust bij Dr. F. Ph. Groeneveld, gedelegeerd bestuurslid van
deze sectie. De dagelijksche leiding van de sectie grafische
industrie berust bij een directeur. Als zoodanig is aangewezen:
H. Koechlin.

Kunstzijde.* De Secretaris-Generaal, wnd. Hoofd van het
Departement van Handel, Nijverheid en Scheepvaart maakt be-
kend, dat cellulose, voor zoover bestemd voor de kunstzijde-
industrie, alsmede stapelvezel van alle soorten (vistra, sniafil,

celwol, enz.) vallen onder het begrip kunstzijde, bedoeld in art. 1
van de Kunstzijdebeschikking 1939 No. 1.

Alle bepalingen van deze beschikking zijn derhalve op boven-
bedoelde artikelen van toepassing.

Nederlandsch Clearinginstituut.*

Clearing met Duitsland. Laatst uitbetaald nummer:

tegen guldensvorderingen: 888.627.

tegen Reichsmarkvorderingen: 21.297/210.419.

Clearing met Chili. Laatst uitbetaald nummer: 1661.

Clearing met Turkije. Laatst uitbetaald nummer:

algemeene clearing rekening: 4740.

bijzondere clearingrekening: 2431a.

Clearing met Italië. Laatst uitbetaald nummer: 1928.

Betalingen aan Duitse crediteuren.* Het Nederlandsche
Clearinginstituut maakt met machtiging van den Secretaris-
Generaal, wnd. Hoofd van het Departement van Handel, Nijver-
heid en Scheepvaart bekend, dat, voor zoover niet anders wordt
bepaald, alle betalingen van Nederlandsche schuldenaren aan
Duitse schuldeischers thans door storting in de Nederlandsch-
Duitse clearing dienen te geschieden. Dit betreft dus o.a. ook
betalingen voor rente en andere financieele verplichtingen, pen-
sioenen e.d. en voor eventuele overmaking van kapitaalsbedragen
naar Duitsland. De bemoeiingen van het Nederlandsche
Clearinginstituut blijven in het bovengenoemde kader op de ge-
bruikelijke wijze gehandhaafd.

De bijzondere regeling voor den verkoop van reischèques en
Registermarken voor ondersteuning etc. blijft bestaan.

Postpakketten naar Duitsland.* De verzending van ge-
wone postpakketten van Nederland naar Duitsland en in
omgekeerde richting is met ingang van 1 Augustus weer moge-
lijk. Aangeteekende-, verrekende-, expres- en dringende pakketten
zijn nog niet toegelaten.

Voor de verzending van pakketten uit Nederland gelden,
zooals bekend, nog de oude uitvoerbepalingen en verboden en
ook de Duitse invoerbepalingen.

Petroleumvoorraden.* De Secretaris-Generaal, wnd. Hoofd
van het Departement van Handel, Nijverheid en Scheepvaart,
deelt het volgende mede:

Aangezien verschillende verbruikers van petroleum thans nog
blijken te beschikken over belangrijke voorraden petroleum,
welke reeds vóór het inwerkingtreden der petroleumdistributie-
regeling op 17 Juni j.l. zijn ingeslagen, wordt het noodzakelijk
geacht, hierover nauwkeurige gegevens te verkrijgen.

Ten einde dit te bereiken is bepaald, dat verbruikers, die be-
schikken over een hoeveelheid van meer dan 200 liter petroleum,
welke reeds vóór 17 Juni j.l. werd gekocht, verplicht zijn, hier-
van vóór 15 Augustus a.s. schriftelijk opgave te doen bij het
Rijksbureau voor Aardolieproducten, Zeestraat 100—104, te
's-Gravenhage.

De opgave dient te vermelden de op den datum van aangifte
aanwezige hoeveelheid, uitgedrukt in liters, alsmede de plaats
en de wijze van opslag.

Tevens is bepaald, dat het verboden is, de bovenbedoelde
hoeveelheden petroleum in voorraad te houden of te verbruiken
zonder daartoe verkregen schriftelijke vergunning van genoemd
Rijksbureau.

De aandacht wordt erop gevestigd, dat de bovenomschreven
verplichtingen niet gelden voor hen, die in petroleum handelen
en daarvan hun normaal bedrijf maken.

Bulgarie.

Nieuwe uitvoerverboden. Volgens een verordening, open-
baar gemaakt op 13 Juni 1940, is de uitvoer van ruwe beenderen,
beenderenvet en andere technische vetten van dierlijken oor-
sprong verboden.

Finland.

Verlaging invoerrecht aardappelmeel. Bij besluit van den
Staatsraad van 9 Mei j.l., is het invoerrecht op aardappelmeel
verlaagd van Fmk 4 tot Fmk 2 per kg bruto.

Nederland.

Cacaoboonen en cacao-producten. In het Verordeningenblad
Stuk 17 van 7 Augustus 1940 is een besluit opgenomen van den
Secretaris-Generaal van het Departement van Landbouw en
Visserij, waarbij ten aanzien van het bereiden, voorhanden en
in voorraad hebben, verwerken, verpakken, verhandelen en ver-
vreemden, afleveren en vervoeren van cacaoboonen en cacao-
producten beperkende regelen in den zin van art. 9 van de Land-
bouw-Crisiswet 1933 worden gesteld.

De uitvoeringsmaatregelen zullen worden bekendgemaakt in
de Nederlandsche Staatscourant.

¹⁾ De met * gemerkte berichten zijn ontleend aan gegevens,
verstrekkt door den Economischen Voorlichtingsdienst van het
Departement van Economische Zaken.