

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. — Agenda van Vergaderingen. — Verslag van het Analyst-examen, 2e gedeelte diploma A, in 1940. — Verslag van de gecombineerde vergadering der secties voor kolloïdchemie en fysische chemie te Amsterdam op 22 December 1939. — Dr. E. J. W. Verwey, Absolute grootte van thermodynamische grootheden voor ionen in waterige oplossing en van de elektrische potentiaalsprong aan het vrije oppervlak van water. — Dr. J. F. Reith, Broomhoudende conserveermiddelen (Aanvullende mededeeling). — L. Eijssens, Dr. Ir. C. van Vlodorp, Prof. Dr. H. I. Waterman en Ir. R. A. IJdens, Onderzoek van technische mengsels van azijnzuur en propionzuur en bepaling van het propionzuurgehalte in waterige oplossingen van genoemde zuren. — J. Dolder, Diazotypie (Aanvullende mededeeling). — Boekaankondigingen. — Chemische Kringen. — Personalia. — Gevraagde betrekkingen. — Ter bespreking ontvangen boeken. — Vraag en Aanbod. — Ingezonden. — 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. 28: Bickel (drs. A. F.), Amsterdam-O., Zach. Jansestraat 60 hs.
„ 30: Boogaert (Jhr. Ir. H. L.), Middelburg, Seissingel 4.
„ 35: Cohen (E. H.), ap., Haarlem, Rijksstraatweg 19.
„ 42: Feis (Ir. R.), Rotterdam-C., Schermlaan 45.
„ 46: Greup (Ir. J. F.), den Haag, Paul Gabriëlstraat 172, scheik. b. h. lab. v. h. Staatsbedr. der Art. inr.
„ „: Grevenstuk (drs. A. B.), Zuidwolde (Gr.), Noordwolderweg 36.
„ 49: Hekker (Ir. Th.), Haarlem, Zaanenlaan 27.
„ 50: Hessels (Ir. J. H. E.), den Haag, Mesdagstraat 88.
„ 58: Kok (Ir. A. J. de), Voorburg, van Halewijnplein 44.
„ „: Kok-Brobbeel (Mevr. Ir. L. M. de), zie Kok (Ir. A. J. de).
„ 60: Krom (drs. C. J.), Utrecht, Fred. Hendrikstraat 75.
„ 61: Lambooy (Ing. J. H. M.), Nijmegen, Groesbeeksche-
weg 67.
„ 62: Leeuw (L. de), techn. stud., den Haag, Fahrenheit-
straat 611.
„ 66: Max (Ir. N.), Bussum, Meentweg 68.
„ 68: Milo (Ir. G. J.), Tilburg, Bosscheweg 325.
„ 73: Ouwelen (Mej. Ir. K.), Amsterdam-Z., Beethoven-
straat 90 A.
„ 80: Santen (drs. J. H. van), Leiden, Rapenburg 4, ass.
anorg. chem. R. U.
„ 84: Smeets (W. Th. G. M.), chem. cand., Bilthoven, van
der Helstlaan 22.
„ 96: Weijs (drs. D. A. A.), Amsterdam-Z., Lekstraat
21III, scheik. b. d. B.P.M.
„ 98: Wyatt (Ir. R.), Amsterdam-Z., Frans van Mieris-
straat 127 hs.

De Secretaris is in den regel dagelijks op het Secretariaat na
gemaakte afspraak, zowel over Vereenigingszaken als over die,
de Commissie T. en C. betreffende, te spreken.

De vaste spreekuren op Maandag en Donderdag (Commissie
T. en C.) van 13.30—15 uur zijn vervallen.

Dr. T. VAN DER LINDEN.

den Haag, telefoon 721636 (na 6 u. n.m.).

Agenda van Vergaderingen.

- 17 October Koninklijk Instituut van Ingenieurs, Afdeling
Gezondheidstechniek, Amsterdam: Vraagstukken
op het gebied der gezondheidstechniek, die aan
het IJsselmeer verbonden zijn.
17 „ Chemische Kring Eindhoven, den Bosch e.o.,
Eindhoven: 1e lezing van den cursus: Toepassing-
en van thermodynamica en statistiek in de
chemie. Zie Chem. Weekblad pg. 538.
18 „ Idem: Ir. J. Smelt, Moderne glassoorten. Zie
Chem. Weekblad pg. 538.
19 „ Haagsche Chem. Kring, Diligentia, den Haag:
mevrouw Dr. Ir. A. E. Korvezee, Eenige toe-
passingen van de radioactiviteit in de chemie. Zie
Chem. Weekblad, pg. 538.

Verslag van het Analyst-examen, 2e gedeelte, Diploma A in 1940.

Het analyst-examen IIA (analysten in laboratoria voor toe-
gepast chemisch onderzoek of in bedrijfslaboratoria) werd in
Augustus en September afgenomen in Alkmaar, Amsterdam,
's-Hertogenbosch, Nijmegen, Rotterdam en Zutphen.

Aan het examen werd deelgenomen door 69 kandidaten (36
vrouwelijke en 33 mannelijke).

Geslaagd zijn de dames: M. Baart, N. J. M. v. d. Berg, G. A.
H. Bleeker, H. J. Brinkgreve, M. Buyserd, M. T. Crol, V. M.
Dolhain, W. Ernst, N. J. Geest, C. Chr. Koiter, J. Kouwen-
hoven, M. Kuijer, L. Lammers, W. Luxen, Tj. Molenaar, M.
van Praagh, J. G. Radius, J. M. de Ronde, R. H. Keyman-da
Silva, A. Smit, A. G. Verster, M. Vervloet, H. P. Visser, A. C.
Vossenbergh, J. W. E. van Weerden, E. Wessels.

en de heeren: G. J. Alberda, E. Alkema, H. Boer, W. Bouterse,
J. v. d. Brink, P. Dubbeldam, J. Dijkema, J. Dijkstra, J. J. M.
Bracco Gartner, F. Hassing, G. Koeheine, C. Koster, J. K. Kraak,
R. de Kruijff, W. J. van Lingen, J. Fr. Maas, A. Mans, J. H.
Smits, J. W. v. d. Toorn, M. J. Veltkamp, C. Vermaak.

22 kandidaten (10 vrouwelijke en 12 mannelijke) werden af-
gewezen.

Namens de Centrale Commissie
voor het Analyst-examen

De Secretaris.

's-Gravenhage, October 1940.

541(08)

VERSLAG VAN DE GECOMBINEERDE
VERGADERING DER SECTIES VOOR
KOLLOIDCHEMIE EN PHYSISCHE CHEMIE
TE AMSTERDAM OP 22 DECEMBER 1939.

Te kwart over twee opent de waarnemende voorzitter der beide Secties, Prof. Dr. H. J. C. T e n d e l o o, de vergadering, die door een vijftigtal leden wordt bijgewoond. Na eenige huishoudelijke mededeelingen verleent de voorzitter het woord aan Dr. E. J. W. V e r w e y (Eindhoven) tot het houden van zijn voordracht: „Absolute waarden van de energieën en entropiën van ionen in waterige oplossingen en van den absoluten potentiaalsprong aan een grensvlak”. Deze voordracht zal met de discussie, waartoe zij aanleiding gaf, als artikel in dit weekblad verschijnen. Vervolgens sprak drs. F. A. K r ö g e r (Eindhoven) over: „Mengkristalvorming in het systeem ZnS-CdS-MnS”. Ook deze voordracht zal als artikel, waarin tevens de discussie verwerkt is, in dit weekblad verschijnen.

Na de pauze sprak Dr. J. J. H e r m a n s (Wageningen) over: „Vloeistoftheorie en ionenbeweegelijkheid”. Voor den inhoud van deze lezing worden belangstellenden verwezen naar het oorspronkelijk artikel van Dr. H e r m a n s: „The application of the cage theory of liquids to the problems of ion mobilities”, Rec. trav. chim. 58, 917 (1939).

Na woorden van dank aan de sprekers en aan degenen, die door discussie het nuttig effect van deze bijeenkomst zoozeer verhoogden, sloot de voorzitter te ruim vijf uur de vergadering.

J. P. Werre,
Secretaris der Sectie voor Physische Chemie.

541.132

ABSOLUTE GROOTTE VAN THERMO-
DYNAMISCHE GROOTHEDEN VOOR IONEN
IN WATERIGE OPLOSSING, EN VAN DEN
ELECTRISCHEN POTENTIAALSPRONG AAN
HET VRIJE OPPERVAK VAN WATER*)

door

E. J. W. VERWEY.

De bekende vraag, in hoeverre het mogelijk is de absolute waarde van den potentiaalsprong aan het grensvlak van twee fasen of aan het vrije oppervlak van een fase aan te geven, hangt nauw samen met de kwestie van de radii der ionen in ionen-kristallen. De heele vraagstelling vertoont bovendien hiermede veel gelijkenis. Om beide redenen is het gewenscht de geschiedenis dezer ionen-stralen kort in herinnering te brengen.

§ 1. De radii der enkele ionen¹⁾.

In ionen-kristallen kan men met behulp van röntgenstralen met zeer groote nauwkeurigheid den afstand

van de zwaartepunten van twee naburige ionen meten, bijv. den afstand Na—Cl in keukenzout. Hieruit kan men echter nog niets concludeeren ten aanzien van de bijdragen van het Na⁺-ion en van het Cl⁻-ion tot dezen afstand, aannemend dat deze ionen elkander „raken”. Wel constateert men in gelijksoortige roosters een vrij nauwkeurige additiviteit, d.w.z. de afstand in NaCl is bijv. evenveel kleiner dan in KCl, als die in NaBr kleiner is dan in KBr. Heeft men dus eenmaal den afstand in NaCl gescheiden in bijdragen der enkele ionen, dan heeft men tevens de „ionen-stralen” in alle andere ionen-kristallen van hetzelfde type.

Reeds in oudere verhandelingen van B r a g g vindt men veronderstellingen ten aanzien van de grootte der ionen. Merkwaardig is, dat in zijn tabel de positieve ionen 0.7 Å groter zijn dan de waarden thans algemeen aangenomen, die der negatieve ionen zijn dus alle 0.7 Å kleiner.

Het is bekend, dat in 1927 door G o l d s c h m i d t en door P a u l i n g, onafhankelijk van elkander, een nieuwe scheiding is voorgesteld, min of meer op grond van plausibiliteits-redeneeringen, waarbij P a u l i n g de methoden der toen nog zeer jonge golfmechanica te hulp riep. De door hen gegeven waarden zijn practisch identiek. Zij zijn haast reeds gemeengoed van elken chemicus geworden, en wij mogen zeggen, dat de door hen voorgestelde absolute waarden der radii der positieve en negatieve ionen volledig bevestigd zijn door de latere ontwikkeling der kristalchemie. Zoo vonden zij bijv. steun in de onregelmatigheden in de additiviteit optredend bij anionencontact, in de rol van de relatieve ionengrootte in de bepaling van het coördinatie-getal en het kristal-roostertype, enz. Tenslotte heeft men ook later de dichtheidsverdeling der electronen in een kristal als NaCl met behulp van röntgenstralen kunnen bepalen en de daaruit af te leiden bijdragen van het Na⁺-ion en het Cl⁻-ion tot den afstand Na—Cl zijn in goede overeenstemming met de tabellen van G o l d s c h m i d t en P a u l i n g.

Hoewel strikt genomen de ionen geen eindige, scherp begrensde grootte bezitten, heeft het begrip ionenstraal een zeer belangrijke, relatieve betekenis gekregen. De, eveneens relatieve, nauwkeurigheid van de waarden van G o l d s c h m i d t en P a u l i n g is van de orde van $\pm 1\%$.

§ 2. Het „absolute potentiaal-nulpunt”²⁾.

Eveneens ruim 10 jaar geleden hebben vele auteurs zich bezig gehouden met de vraag of het mogelijk is een absoluut potentiaal-nulpunt te meten. Zooals bekend, meet men electrochemisch nimmer een enkelen potentiaalsprong van een electrode, maar steeds een electromotorische kracht, d.w.z. de som van een aantal potentiaalsprongen. Men heeft daarom de bekende waterstofelectrode als referentie-electrode gekozen en daaraan willekeurig een waarde nul gegeven. Men heeft daarna wel gemeend een electrode met potentiaalsprong nul gevonden te hebben in de kwik-druppel-electrode, waarvan de potentiaal samenviel met die van het maximum van de z.g.

*) Voordracht gehouden op de gecombineerde Vergadering der Secties van Kolloïdchemie en Physische Chemie te Amsterdam op 22 December 1939.

¹⁾ A. E. van Arkel en J. H. de Boer, La Valence et l'Electrostatique.

²⁾ A. F r u m k i n, Erg. ex. Naturwissenschaften 7, 258 (1928); E. L a n g e, Handbuch der Experimentalphysik XII, 2, 265—294 (1933); E. J. W. V e r w e y, Diss. Utrecht 1934, Chem. Rev. 16, 363—415 (1935).

electrokapillairecurve. Bij deze potentiaal is de grensvlakspanning kwik/waterige oplossing namelijk maximaal. In het boek van van Laar vindt men bijv. de spanningsreeks der metalen betrokken op dit potentiaalnulpunt, in de illusie, dat men daarmee de enkele potentiaalsprongen der elementen t.o.v. een 1 normaal-oplossing van hun zouten zou aangeven.

Later is gebleken, dat de zaak veel ingewikkelder is. Het is vooral door het werk van Frumkin duidelijk geworden, dat het maximum der electrocapillaire curve slechts de potentiaal geeft, waar het kwikoppervlak ongeladen is, d.w.z. de kwikionen-concentratie, waarbij de electrolytische dubbellaag juist verdwenen is. Dit wil echter niet zeggen, dat de potentiaalsprong Hg/waterige oplossing nul is: er kunnen nog allerlei ladingsverschuivingen in elk van de fasen optreden, bijv. van de electronen t.o.v. de kwikionen in het metaal in de buurt van het grensvlak, of oriëntatie van de dipoolmoleculen van het water, tengevolge waarvan nog eventueel een aanmerkelijke potentiaalsprong (door E. Lange χ -potentiaal genoemd) aan het grensvlak aanwezig kan zijn.

Eenzoo kan men met kolloidchemische methoden voor AgJ vaststellen (Verweij en Kruyt), dat in waterig milieu de dubbellaaglading door nul gaat voor een zilverionen-concentratie van ongeveer 10^{-6} gramion per liter (of een J⁻ conc. van 10^{-10} æquivalent per liter). Ook hier zal echter in het algemeen nog een grensvlakpotentiaal χ aanwezig zijn.

Daar we deze χ -potentialen vooralsnog niet kennen, kunnen wij ook niet zeggen, hoe groot in een gegeven geval het potentiaalverschil tusschen het binnenste van twee fasen is. Wij weten alleen, dat dit potentiaalverschil varieert met de concentratie van de potentiaalbepalende ionen volgens de bekende logarithmische vergelijking van Nernst—van Laar. Is c_0 de concentratie dezer ionen in oplossing (= phase 2) voor het ladingsnulpunt (voor AgJ/water dus $(c_{Ag+})_0 = 10^{-6}$) dan is

$$\varphi_1 - \varphi_2 = \chi_{12} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{c}{c_0},$$

waarin φ_1 en φ_2 de elektrische potentiaal in het binnenste der fasen 1 en 2 aangeven; deze vergelijking bevat altijd nog in den vorm van χ_{12} , de overblijvende potentiaalsprong in het ladingsnulpunt, een onbekende additieve constante.

Iets dergelijks geldt voor metingen van den potentiaalsprong aan het vrije oppervlak van water of van waterige oplossingen, resp. water, waarop men door spreiding een monomoleculaire laag van een polaire stof heeft aangebracht. Dergelijke metingen zijn uitgevoerd door Rideal e.a. Ook hier vinden wij experimenteel slechts de verandering van de χ -potentiaal aan het grensvlak. Deze verandering wordt bepaald door een vrij ingewikkeld verschijnsel: (1) de vreemde moleculen verdringen georiënteerde watermoleculen uit het oppervlak, en (2) onmiddellijk onder de monomoleculaire spreidingslaag zullen de watermoleculen in het algemeen op geheel andere wijze georiënteerd zijn dan in het vrije oppervlak. Uit de gemeten verandering van χ kan men dus nog geen directe conclusies trekken over de wijze of mate van oriëntatie van de in de grenslaag opgehoopte of de gespreide moleculen.

Er zou reeds veel gewonnen zijn, indien wij althans

voor één geval de absolute waarde van de grensvlakpotentiaal bij benadering kenden. Bij voorbeeld zou het voor de interpretatie van spreidingsproeven interessant zijn te weten, hoe groot de χ -potentiaal aan het vrije oppervlak van water is. Wij zouden daarmee dan iets kunnen zeggen over de wijze waarop de watermoleculen aan het vrije oppervlak van water georiënteerd zijn. Daarover is wel eens een enkele speculatieve opmerking gemaakt, maar in werkelijkheid weten wij niet eens of deze grensvlakpotentiaal positief of negatief is, m.a.w. of de watermoleculen in overmaat met hun positieve polen naar binnen of naar buiten steken.

Wij willen hier aangeven, op welke wijze men van den absoluten potentiaalsprong tusschen water en lucht (resp. verzadigde waterdamp als gasphase) een schatting kan maken, ten aanzien van teken en grootte. In § 3 zullen wij nagaan, op welke wijze deze potentiaalsprong χ gedefinieerd zal worden, en zullen wij de beide thermodynamische grootheden, die wij daarvoor noodig hebben, bespreken. In § 4 en 5 volgt dan een berekening van deze grootheden, grootendeels op grond van experimentele gegevens.

§ 3. Grensvlakpotentiaal en ionen-solvatatie-energieën.

Voorals van Amerikaanschen kant wordt wel de meening geuit, dat het principieel onmogelijk is van het potentiaalverschil tusschen het binnenste van één phase en dat van een aangrenzende tweede phase te spreken. Volgens dezen gedachtengang kan de elektrische potentiaal binnenin een phase niet gedefinieerd worden.

Dit laatste is alleen juist, als wij ons tot zuiver thermodynamische methoden en hulpmiddelen beperken.

Inderdaad verandert binnenin een phase (nemen we als voorbeeld maar weer water) de elektrische potentiaal van punt tot punt, en in een bepaald punt van moment tot moment. En trachten we een plaats- en tijdgemiddelde te bepalen door middel van een electrode, die natuurlijk altijd groot is ten opzichte van de moleculaire afstanden, dan ontstaat de bekende moeilijkheid, dat we met het invoeren van deze nieuwe phase weer een nieuwe, onbekende grensvlakpotentiaal geïntroduceerd hebben, en wij geen stap verder komen.

Dit beteekent evenwel nog niet, dat bijv. de potentiaalsprong χ aan het vrije oppervlak van water geen fysische realiteit bezit. Een methode om deze χ -potentiaal aan te geven, is bijv. te baseeren op de bepaling van den arbeid, die wij moeten verrichten om een ion het grensvlak te laten doorkruisen.

Het is principieel denkbaar, dat we op een of andere wijze de energie-verandering kunnen meten, als bijv. een Na⁺-ion afzonderlijk van het water in het vacuum treedt of omgekeerd. Een dergelijke proef schijnt niet zeer uitvoerbaar, maar we kunnen wel een analoog geval aanwijzen, waar we een dergelijken uittree-arbeid kunnen bepalen. We kunnen immers uit photo-electrische of andere gegevens den uittree-arbeid voor electronen uit allerlei stoffen, vooral metalen, vinden. Ook de ionen-uittree-arbeid kan men, zij het op indirecte wijze, voor verschillende stoffen uit experimentele gegevens afleiden.

Deze energie-grootheid, het verschil in vrije

energie van een ion in het vacuum en in een of andere phase, is door E. L a n g e dikwijls gebruikt, en wordt door hem met de letter α aangegeven.

Dit energieverschil α kan men zich nu uit twee stukken opgebouwd denken: a. de zuivere wisselwerkingsenergie van het ion in de phase met de moleculen en atomen, die het daar omgeven, en b. den elektrischen arbeid bij het doorschrijden van het grensvlak tengevolge van de aldaar aanwezige grensvlakpotentiaalsprong χ .

Immers tengevolge van de aan het grensvlak aanwezige elektrische dubbellaag, veroorzaakt door de georiënteerde watermolekulen, is het binnenste van de phase gemiddeld op een elektrische potentiaal, welke verschilt van die daarbuiten; in de zuivere wisselwerkingsenergie is de door deze dubbellaag gegeven elektrische energie niet begrepen.

Het eerste energiebedrag is, voor Na^+ in water, niets anders dan de (vrije) hydratatie-energie van dit ion. Geven wij deze chemische wisselwerkingenergie met de letter μ aan, dan wordt ϵ_χ gegeven door het verschil van α en μ .

Het bepalen van χ is hiermee teruggebracht tot het bepalen van den werkelijken uittree-arbeid van Na^+ uit water en van de chemische hydratatie-energie van dit ion.

§ 4. De chemische hydratatie-energie voor positieve en negatieve ionen afzonderlijk.

De bepaling van μ voor positieve en negatieve ionen, bijv. Na^+ en Cl^- afzonderlijk, is nu een probleem, dat volkomen analoog is aan de bepaling van de radii der enkele ionen. Immers de som van de vrije hydratatie-energieën is gelijk aan de som der werkelijke uittree-arbeiden, $\mu^+ + \mu^- = \alpha^+ + \alpha^-$, daar het verschil tusschen α en μ voor Na^+ en Cl^- juist gelijk en tegengesteld is. Deze som kan men nauwkeurig bepalen uit thermodynamische gegevens. Zoo vindt men uit rooster-energie en oploswarmte van NaCl dadelijk de som der hydratatie-warmten, en met behulp van de entropie-gegevens (welke weer uit oplosbaarheidsbepalingen enz. zijn af te leiden) vindt men dan de vrije energie-verandering voor het oplossen van NaCl .

Evenals het mogelijk is, de enkele ionenstralen te vinden, is het mogelijk de bijdragen der afzonderlijke ionen tot deze energie-verandering, dus μ_+ en μ_- afzonderlijk, door plausibiliteits-redeneeringen, of door modelberekeningen, min of meer nauwkeurig te bepalen. Het is ook duidelijk, dat dit probleem ook onmiddellijk verband houdt met dat der ionenstralen. Immers de chemische hydratatie-energie van een ion berust voor een goed deel op de zuiver electrostatistische wisselwerking tusschen het ion en de omringende dipoolmoleculen. De hydratatie-energie hangt dus sterk af van de grootte van het ion, en zal (absoluut) des te grooter zijn naarmate het veld van het ion sterker, d.w.z. zijn straal kleiner is (voor gelijk geladen ionen). In berekeningen van chemische hydratatie-energieën spelen dus de ionen-stralen een belangrijke rol. Modelberekeningen van de wisselwerkingsenergie van een ion in water zijn reeds gegeven door Webb, en door van Arkel en de Boer¹⁾, en in den laatsten tijd nog weer door Bernal en Fowler⁴⁾ en ook door Eley en Evans⁵⁾. Van

Arkel en de Boer hebben bijv. de hydratatie-energie van het waterstof-ion berekend, en beschouwd het watermolecuul als een eenvoudige dipool; ten-einde rekenschap te geven van de omstandigheden, dat de protonen dichter bij het oppervlak van het molecuul komen dan het centrum van de negatieve lading, plaatsen zij de dipool niet precies midden in het molecuul, maar eenigszins naar den $+$ kant verschoven.

Bernal en Fowler hebben een verbeterd model gebruikt voor het watermolecuul, een multipool met de negatieve lading ongeveer in het molecuulcentrum en twee positieve ladingen onder een hoek van ongeveer 109° (de tetraeder hoek, d.i. juist ongeveer de valentiehoek van het watermolecuul) meer naar het oppervlak van het molecuul. Zij houden tevens rekening met de vloeistofstructuur van het water, die het gevolg is van dezen eigenaardigen bouw van het watermolecuul.

De berekeningen van van Arkel en de Boer geven uiteraard hydratatie-energieën, die voor de negatieve ionen naar verhouding grooter zijn dan voor de positieve ionen. De hydratatie-energie van F^- is dientengevolge grooter dan van K^+ , hoewel beide ionen ongeveer even groot zijn. In al deze berekeningen werd gebruik gemaakt van de ionenstralen, zooals die uit de ionenkristallen op de in § 1 geschetste wijze waren verkregen.

De latere berekeningen van Bernal en Fowler geven echter niet een dergelijke groote bevoorrechtiging van de negatieve ionen boven de positieve ionen.

Men kan door een eenvoudige plausibiliteitsredeneering inzien, dat de oudere waarden beter zijn dan de latere.

Zet men namelijk (zie fig. 1) in een grafiek de verschillen in de hydratatie-energieën der alkali-halogeniden af tegen $1/r$, dan vindt men voor de anionen een rechte lijn, voor de kationen eveneens een rechte, nl. voor de grootste ionen, die echter voor

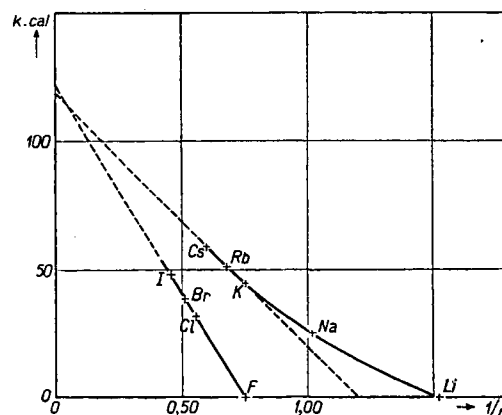


Fig. 1. Verschillen in de hydratatie-energieën der alkali-halogeniden, voor de kationen betrokken op het Li^+ -ion, (Li^+ minus Na^+ , Li^+ minus K^+ enz.), voor de anionen betrokken op het F^- -ion (Cl^- minus F^- , Br^- minus F^- , enz.), berekend volgens tabel I, als functie van $1/r$ (r = ionenradius volgens Goldschmidt-Pauling).

⁴⁾ J. D. Bernal and R. H. Fowler, J. chem. Phys. 1, 515 (1933).

⁵⁾ D. D. Eley and M. G. Evans, Trans. Far. Soc. 34, 1093 (1938).

⁶⁾ E. J. W. Verwey and J. H. de Boer, Rec. trav. chim. 55, 431 (1936).

de kleinere, Na^+ en Li^+ , ombuigt *). Een eenvoudig verband tusschen de hydratatie-energieën en $1/r$ is, zooals o.a. door Voet is opgemerkt, inderdaad wel voor de hand liggend.

Immers, vooral als het ion groot is, kunnen wij het belangrijkste deel van de hydratatie-energie, het zuiver electrostatistische deel, benaderen door te veronderstellen, dat het ion beschouwd wordt als een geladen bol met straal r , zich bevindend in een continuum met diëlectrische constante 80. De veld-energie van het ion in het vacuüm bedraagt $e^2/2r$, in het diëlectricum $1/\epsilon \cdot e^2/2r$, dus het energie-verschil:

$$e^2/2r (1 - 1/\epsilon) \dots (1)$$

Voor al groote ionen zal de vrije (chemische) hydratatie-energie (aangegeven door de letter μ) voor elk ion dus bij benadering gegeven worden door (1), en evenredig zijn met $1/r$. Juist omdat voor groote waarden van de r de benadering het beste zal zijn, lijkt het gerechtvaardigd te extrapoleren naar $1/r=0$. We vinden, dat de lijnen de as snijden bij 120 resp. 118 kcal. Daar voor $r = \infty$ de elektrische hydratatie-energie nul moet worden, zijn dit juist ongeveer de hydratatie-energieën van het F^- ion en het Li^+ ion. Een onafhankelijke proef op de som krijgen we daardoor, dat de som van hun hydratatie-energieën 242 kcal moet zijn. Dit is ongeveer het geval, en, voor het verkrijgen van een absolute schaal van hydratatie-warmten, mogen we als uitgangspunt dus kiezen $\text{Li}^+ = 120$, $\text{F}^- = 132$ kcal. Uit de in tabel I afgeleide waarden voor de som der hydratatie-warmten van twee ionen (kation + anion) verkrijgen we dan de in tabel II samengevatte absolute hydratatie-warmten der afzonderlijke ionen.

Wat de gegevens van tabel I betreft, vinden we onder U_0 de roosterenergie bij het absolute nulpunt, onder U_T de daaruit berekende roosterenergie bij kamertemperatuur t.o.v. gasvormige ionen bij kamertemperatuur:

$$U_T = U_0 + 3kT - \int_0^T C_p dT,$$

waarin C_p = de soortelijke warmte van het vaste zout. L_T is de oploswarmte bij 25° . De som van U_T en L_T geeft de experimentele waarde voor de som der hydratatie-energieën (kation + anion): „ $\Delta H^+ + \Delta H^-$ (exp.)”. Hieruit vindt men door het gemiddelde te nemen de volgende, in fig. 1 gebruikte, waarden voor de verschillen der hydratatie-warmten:

$$\text{Li}^+ - \text{Na}^+ : 25.5 \quad \text{F}^- - \text{Cl}^- : 32.5$$

$$\text{Li}^+ - \text{K}^+ : 45 \quad \text{F}^- - \text{Br}^- : 39$$

$$\text{Li}^+ - \text{Rb}^+ : 51 \quad \text{F}^- - \text{I}^- : 48.5$$

$$\text{Li}^+ - \text{Cs}^+ : 59$$

Kiest men dan $\text{Li}^+ + \text{F}^- = 242$, dan volgen voor de overige combinaties de in de kolom „ $\Delta H^+ + \Delta H^-$ ”

(na middelen)”) aangegeven waarden, die, zooals men ziet, in het algemeen slechts 1 kcal of minder van de experimentele waarden afwijken. Deze gemiddelde waarden zijn gebruikt in tabel II. De waarden voor ΔH uit onze tabel II zijn in zeer goede overeenstemming met die, gebaseerd op de oudere model-berekeningen van van Arkel en de Boer e.a.

We hebben voor het vervolg niet de hydratatie-warmten, maar de vrije energie-waarden nodig. We moeten daartoe ook weer beschikken over de entropiën der afzonderlijke ionen in waterige oplossingen. We gebruiken daartoe de bekende tabellen van Latimer⁸⁾ met S_{H^+} (standaard toestand) = -4.6. De latere statistische berekeningen van Eley en Evans, gebaseerd op een zorgvuldige analyse van de thermische bewegingen van de watermoleculen, het veld van de ionen en andere watermoleculen, hebben nl. bewezen, dat deze tabel ongeveer de absolute waarden der ionenentropiën geeft. Men kan voorts de entropie van de ionen in gasvormige toestand statistisch berekenen. Aldus verkrijgt men het entropie-verschil, ΔS , in opgeloste en gasvormige toestand. Dit entropieverschil is voor alle ionen negatief¹⁾ (d.w.z. dat er entropie verloren gaat bij het oplossen), daar de watermoleculen tengevolge van de oriëntatie rondom de ionen aan bewegingsmogelijkheid verliezen. Daardoor is de vrijkomende warmte bij het oplossen van ionen ook groter dan de reversibel te winnen arbeid. Immers de bij het oplossen georiënteerde watermoleculen moeten hun thermische bewegingsenergie kwijt raken door overdracht aan de naburige watermoleculen en ionen, hetgeen een extra-warmte-effect oplevert.

De relatieve nauwkeurigheid van deze (vrije) hydratatie-energieën is vrij groot, de absolute nauwkeurigheid is natuurlijk, tengevolge van de extrapolatie, veel minder goed; de waarden zijn hoogstens betrouwbaar binnen grenzen van ± 5 kcal. De nauw-

Tabel I.

Berekening van de hydratatie-warmten der alkali-halogeniden uit roosterenergieën en oploswarmten ($T = 292^\circ \text{K}$).

	U_0	U_T	L_T	$\Delta H^+ + \Delta H^-$ (exp.)	$\Delta H^+ + \Delta H^-$ (na middelen)	
LiF	243.0	243.4	- 1.0	242	242	
LiCl	201.9	201.7	+ 8.8	210.5	209.5	-1
LiBr	192.0	191.3	+11.7	203	203	
LiI	178.7	177.7	+14.8	192.5	193.5	+1
NaF	216.1	216.0	- 0.6	215.5	216.5	+1
NaCl	186.0	185.4	- 0.9	184.5	184	-0.5
NaBr	178.3	177.6	+ 0.1	178	177.5	-0.5
NaI	167.5	166.5	+ 1.8	168	168	
KF	193.5	193.1	+ 4.2	197	197	
KCl	168.9	168.2	- 4.1	164	164.5	+0.5
KBr	163.4	162.5	- 4.8	158	158	
KI	154.6	153.6	- 4.9	149	148.5	-0.5
RbF	186.0	185.3	+ 5.8	191	191	
RbCl	164.7	163.7	- 4.5	159	158.5	-0.5
RbBr	158.6	157.5	- 6.0	151.5	152	+0.5
RbI	150.3	149.1	- 6.5	142.5	142.5	
CsF	177	176	+ 8.4	184.5	183	-1.5
CsCl	156	155	- 4.7	150	150.5	+0.5
CsBr	151	150	- 6.7	143	144	+1
CsI	144	143	- 8.2	135	134.5	-0.5

⁸⁾ W. M. Latimer, K. S. Pitzer and W. V. Smith, J. Am. Chem. Soc. 60, 1829 (1938).

*) Daar de hydratatie-warmten meer direct experimenteel toegankelijk zijn dan de vrije energieën, hebben we de warmten genomen (tabel I). De entropietermen zijn nl. slechts ongeveer 10 % van de hydratatie-warmten en lopen bovendien parallel. De hydratatie-warmten zijn berekend uit de nieuwste gegevens betreffende oploswarmten en rooster-energieën. Wat de laatste betreft gebruikten we de waarden van Verwey en de Boer⁶⁾, die nauwelijks verschillen van die van Huggins⁷⁾, welke onafhankelijk volgens een iets andere methode werden berekend. Voor de ionenstralen gebruikten we een gemiddelde van die van Goldschmidt en Pauling. De opgegeven energie-waarden zijn alle betrokken op gasvormige ionen van 298°K .

⁷⁾ M. L. Huggins, J. Chem. Phys. 5, 143 (1937).

Tabel II.
Hydratatie-warmten, entropieën, en vrije energieën
($T = 298^\circ \text{K}$).

	ΔH (kcal/mol.)	ΔS (cal/graad mol.)	$T\Delta S$ (kcal/mol.)	$-\mu$ (kcal/mol.)
Li^+	120	24.5	7.5	112.5
Na^+	94.5	19.6	6	88.5
K^+	75	11.0	3	72
Rb^+	69	8.8	2.5	66.5
Cs^+	61	7.0	2	59
F^-	122	26.2	8	114
Cl^-	89.5	12.2	3.5	86
Br^-	83	8.4	2.5	80.5
I^-	73.5	4.2	1	72.5

keurigheid is echter voldoende om vast te stellen, dat inderdaad de anionen, in verhouding tot den ionenstraal, sterker gehydrateerd zijn dan de kationen. Dit vindt zijn oorzaak, zooals reeds even aangeduid, in de asymmetrische structuur van het watermolecuul, waarvan de positieve ladingen veel dichter bij de periferie van het molecuul komen dan de negatieve.

Kortelings hebben, onafhankelijk van ons, Latimer en medewerkers⁹⁾ een lijst van absolute hydratatie-energieën der eenwaardige ionen gegeven. De door hen gevolgde methode, hoewel op eenzelfde grondgedachte gebouwd, verschilt eenigszins van de hier gegeven. Hun waarden verschillen echter weinig van die in tabel II.

§ 5. De ware hydratatie-energieën van Na^+ en K^+ .

Wij moeten thans nog experimenteele gegevens trachten te vinden voor de werkelijke verandering in de vrije energie, corresponderend met een overgang van de eenwaardige ionen van vacuum naar water of omgekeerd.

Deze kunnen we voor Na^+ en K^+ langs een betrekkelijk ingewikkelden omweg berekenen uit allerlei experimenteele gegevens. Wij doen dit in drie stappen:

a. We berekenen eerst den waren uittree-arbeid van bijv. Na^+ uit metallisch natrium. We kennen immers den waren uittree-arbeid van een electron uit dit metaal, en den uittree-arbeid van een atoom (d.i. de sublimatie-energie), en dit geeft, gecombineerd met de ionisatie-potentiaal van Na, den gezochten uittree-arbeid van Na^+ uit Na. Ook hier moeten we met behulp van de entropie van het metaal en van het metaalionengas uit de energie-grootheden het verschil in vrije energie berekenen.

b. We berekenen het Volta-potentiaalverschil tussen Na en een Na^+ -oplossing ($a = 1$). Deze grootheid is niet direct gemeten, echter af te leiden uit het wel gemeten Volta-potentiaalverschil tussen Hg en een kwikionen-oplossing (Klein en Lange)¹⁰⁾. Het Volta-potentiaalverschil tussen twee fasen is het potentiaalverschil tussen twee tast-electroden, welke zich juist buiten het vrije oppervlak van elk van de twee fasen bevinden. Ook voor de Volta-potentiaalverschillen van de metalen ten opzichte van een waterige oplossing van hun

zouten kunnen we een „spanningsreeks” opmaken, en we kunnen de gewone spanningsreeks in de Volta-spanningsreeks omrekenen, indien we de Volta-potentiaalverschillen tusschen de verschillende metalen onderling kennen.

c. Tenslotte kunnen we dan nog gebruik maken van het feit, dat het Volta-potentiaalverschil van twee fasen gelijk is aan het werkelijke vrije energieverschil van ionen of electronen in beide fasen. Immers zijn twee fasen in evenwicht, dan is de vrije energie van een gemeenschappelijk ion of van de electronen in beide fasen gelijk. Zoo is het Volta-potentiaalverschil tusschen 2 metalen in evenwicht gelijk aan het verschil van hun beider electronen-uittree-arbeid. Omgekeerd kan men, als men het Volta-potentiaalverschil tusschen bijv. Na en Na^+ in waterige oplossing (berekend volgens b), en den waren uittree-arbeid van Na^+ uit vast Na (berekend volgens a) kent, daaruit den waren uittree-arbeid van Na^+ uit water berekenen.

Uit de beschikbare gegevens berekenen we zoo voor Na^+ en K^+ waarden voor $-\alpha^+$ van 4.27 en 3.56 electron Volts. Voor de chemische vrije hydratatie-energieën van deze ionen vonden we in §4 resp.: $-\mu^+ = 88$ en 72 kcal, of 3.80 en 3.11 electronvolts. Om een eenwaardig kation door het grensvlak naar buiten te brengen, moeten we dus een arbeid verrichten van resp. +0.47 en 0.45 V, dus χ is ongeveer $-\frac{1}{2}$ V, d.w.z. de moleculen steken gemiddeld in overmaat met hun positieve polen naar buiten¹¹⁾.

Het aldus gevonden teeken voor χ is tegengesteld aan dat wat men vroeger meestal aannam. Men redeneerde dan aldus: het watermolecuul heeft een dipool, waarvan de positieve kant „aktiever” is dan de negatieve. Deze +polen zullen het milieu met de grootste DEK prefereeren, en dus in het grensvlak in overmaat naar binnen gericht zijn; χ zou dan positief zijn. Bij deze redeneering heeft men echter onvoldoende rekening gehouden met de eigenaardige vloeistof-structuur van water.

Discussie.

Dr. Hermans vraagt: 1. Vindt men voor verschillende ionen inderdaad dezelfde χ -waarden, en is er eenige invloed van de electrolytconcentratie? 2. Wanneer men de grenslaag als monomolecuair beschouwt, hoe groot is dan de oriëntatiegraad, die met een χ -potentiaal van $-\frac{1}{2}$ Volt overeenstemt?

Dr. Verwey antwoordt, dat de χ -potentiaal van water slechts weinig afhangt van den aard van het electrolyt en van de electrolytconcentratie. Dit blijkt o.a. uit metingen van Frumkin. Uitgezonderd een aantal zouten met sterk capillair-actieve anionen, is de bijdrage tot χ voor de meeste electrolyten in matige concentraties slechts enkele millivolts (samenvatting in diss. Verwey, blz. 17—19). Het gaat hier dus om zeer geringe effecten in vergelijking tot de orde van grootte van χ .

De oriëntatiegraad is, voor $\chi = -\frac{1}{2}$ V, nog matig groot. Immers nemen we een dipool van 2 Debye-eenheden, dan vinden we voor 10^{-13} parallel georiënteerd H_2O -moleculen (overeenkomend met een oriëntatiegraad van de orde van 1 %): $\chi = 4\pi N.p. = 12.5 \times 2 \times 10^{-18} \times 10^{13} \text{ e.s.e} = 0.075 \text{ volts}$.

Prof. Kruyt vraagt, wat hij moet denken over het

⁹⁾ W. M. Latimer, K. S. Pitzer and C. M. Slansky, J. Chem. Phys. 7, 108 (1939).

¹⁰⁾ O. Klein and E. Lange, Z. Electrochem. 43, 570 (1937); Ibid. 44, 542, 562 (1938).

¹¹⁾ Een meer gedetailleerde berekening hopen wij binnenkort in „Physica” te geven.

in de dissertatie van Ir. de Haas (Delft) vermeldde; zijn uitkomsten zouden niet te vereenigen zijn met de door spr. ook gereleveerde proeven van Rideal e.a., waarbij men χ -potentialen (of veranderingen daarvan) meet.

Spr. antwoordt, dat hij het met Ir. de Haas eens is, dat men dergelijke metingen voorzichtig moet interpreteren, maar dat hij de verdere opvattingen in het algemeen niet deelt.

Prof. Tendeloo vraagt 1. of Dr. Verwey nu ook iets kan zeggen over de zoogenaamde absolute potentiaal van den kwikdruppel, en 2. hoe in te zien is, dat de H_2O -moleculen aan het grensvlak met den negatieven kant naar de vloeistofphase staan.

Antwoord: 1. Over de zoogenaamde absolute potentiaal van den kwikdruppel valt voorloopig slechts te zeggen, dat we hiervan nog niets weten; we weten alleen, dat in het maximum van de electrocapillairecurve, of in het geval van de kwikdruppel-electrode, het kwik ongeladen is (ladingsnulpunt), maar er kan in dit punt nog een belangrijk potentiaalverschil tusschen beide fasen (kwik en water) bestaan. Voorts weten we, dat deze onbekende χ -potentiaal zeer gevoelig is voor allerlei capillairactieve stoffen en daardoor aanzienlijk kan worden gewijzigd (Gouy, Frumkin).

2. Op de verklaring van het negatieve teken van χ is spr. niet ingegaan, daar dit samenhangt met de vloeistofstructuur van water. In het model van Bernal en Fowler berust de verklaring op de omstandigheid, dat het meer energie kost twee watermoleculen met hun +polen tegen elkaar te leggen, dan met hun —polen. Dit beteekent, dat bij de temperatuurbeweging der watermoleculen aan het grensvlak een naar buiten steken van de +polen vaker voorkomt dan het omgekeerde.

Summary.

From the chemical free energy change accompanying the solution of the monovalent ions in water and the corresponding real free energy differences recalculated from a paper by Klein and Lange it is derived that the absolute value of the potential drop occurring in the free surface of water (water/vacuum) is about -0.5 volts; the negative potential drop corresponds to oriented water molecules at the phase boundary with their positive poles pointing outward.

Eindhoven (Holland), Natuurkundig Laboratorium der N.V. Philips' Gloeilampfabrieken.

664.8.035.76 : 543.8 : 546.14

BROOMHOUDENDE CONSERVEER- MIDDELEN.

Bij de bespreking van de microbroomtitratie heb ik aangegeven, dat D'Ans en Höfer (1934) het formaat voor het eerst toepasten en dat het molybdaat als katalysator bij deze microtitratie door Kolthoff en Yutzi (1937) werd ingevoerd. Het artikel van laatstgenoemde onderzoekers bracht mij tot deze mededeelingen, doch het blijkt mij nu, dat de beide verbeteringen reeds in 1931 door onzen landgenoot J. H. van der Meulen (Chem. Weekblad 28, 238 (1931)) werden beschreven.

J. F. Reith.

547.292 : 547.293 : 535.324.1

ONDERZOEK VAN TECHNISCHE MENGSELS VAN AZIJNZUUR EN PROPIONZUUR EN BEPALING VAN HET PROPIONZUURGE- HALTE IN WATERIGE OPLOSSINGEN VAN GENOEMDE ZUREN

door

L. EIJSSEN, C. VAN VLODROP, H. I. WATERMAN
en R. A. IJDENS.

Afscheiding van het propionzuur door gefractioneerde destillatie van het technische mengsel.

Door gefractioneerde destillatie van bepaalde technische mengsels van azijnzuur en propionzuur gelukt het bij gebruik van 2 m lange met glazen ringetjes gevulde fractionneerkolommen vrij goed om het propionzuur als zodanig te isoleren.

Naast deze gefractioneerde destillatie, die ons bij het onderzoek van technische zuurmengsels het propionzuur voor een groot percentage in zuiveren toestand in handen doet krijgen, kan men ook van een andere voor dit onderzoek uitgewerkte fysische methode gebruik maken om de hoeveelheid aanwezig propionzuur te bepalen. Hierbij moet men het propionzuur quantitatief in een waterige oplossing overbrengen, welke oplossing tevens azijnzuur mag bevatten.

Quantitatieve overbrenging van het propionzuur uit het technische mengsel in een destillaat met stoom.

Nadat men van het technische mengsel de totale hoeveelheid zuur door titratie heeft bepaald, verwijderd men eventueel aanwezige en voor de analyse storende bijmengselen door de alkalisch gemaakte oplossing gedurende eenigen tijd te koken. Men verwijderd het propionzuur na aanzuren van de oplossing door een destillatie met stoom quantitatief en verkrijgt het aldus opgelost in een waterig destillaat, dat bovendien nog een gedeelte van het azijnzuur bevat. Hierin kan men dan volgens een nieuwe hieronder te bespreken methode het propionzuur bepalen. De oorspronkelijk aanwezige hoeveelheid azijnzuur berekent men als het verschil van de totale hoeveelheid zuur en de gevonden hoeveelheid propionzuur. Heeft men, afgescheiden van het bovenstaande, dus reeds van te voren te maken met waterige oplossingen van het azijnzuur en propionzuur, dan kan men op dergelijke oplossingen direct de nieuwe analyse-methode toepassen.

Nieuwe methode ter bepaling van het azijnzuur- en propionzuurgehalte in waterige oplossingen dezer zuren.

In een mengsel van water, azijnzuur en propionzuur kan men het percentage der componenten volgens een nieuwe methode berekenen door te bepalen het totale zuurgehalte, de brekingsindex en het soortelijk gewicht, welke beide laatste grootheden bij $20^\circ C$ worden gemeten. Het zuurgehalte wordt berekend in milligramaequivalenten per gram, terwijl men uit brekingsindex en soortelijk gewicht de specifieke refractie volgens de formule $\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \frac{1}{d}$ berekent.

Met behulp van een zuurgehalte-specifieke refrac-

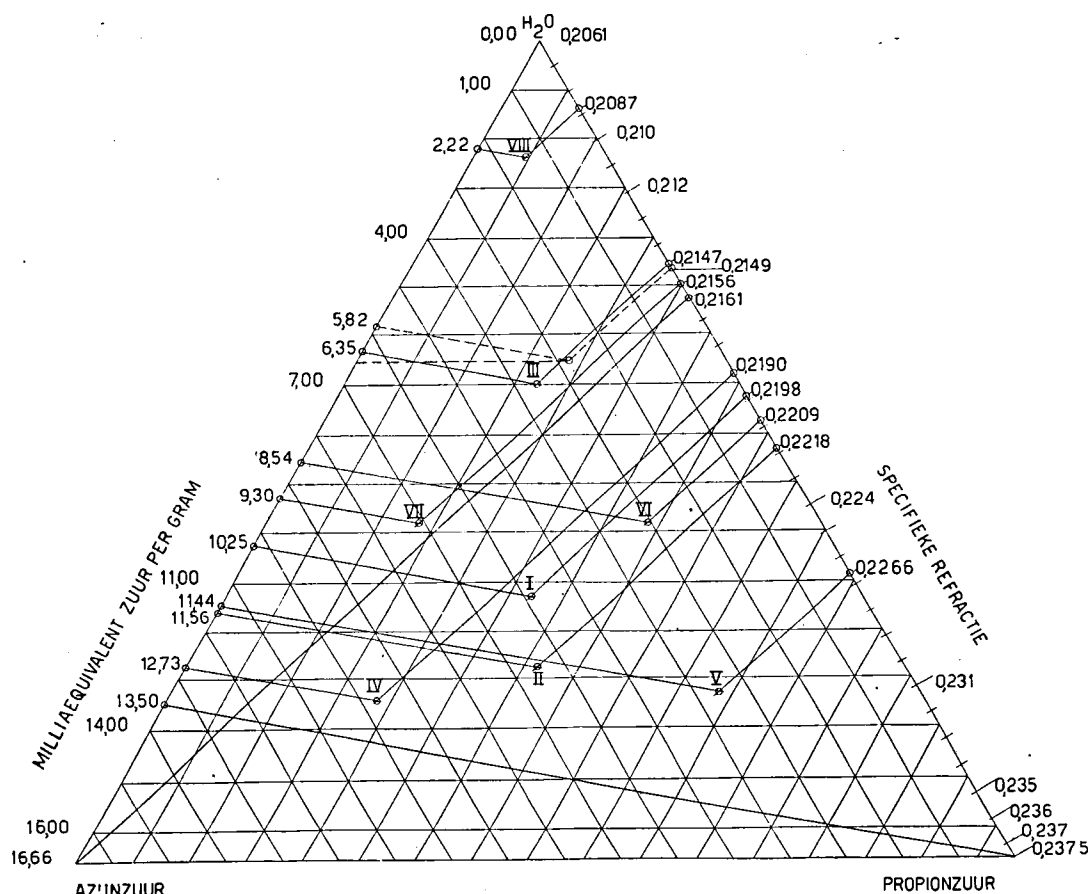


Fig. 1.

tie-diagram is het mogelijk het percentage propionzuur en azijnzuur grafisch vast te stellen. Het diagram is zoodanig gekozen, dat water, propionzuur en azijnzuur worden aangegeven door de hoekpunten van een gelijkzijdigen driehoek. In dit diagram zijn op de linkerzijde van den gelijkzijdigen driehoek (zie figuur) aangegeven het aantal milligramaequivalenten zuur per gram, varieerend van 0 voor zuiver water (in de top van den driehoek) tot 13.50 voor propionzuur en 16.66 voor azijnzuur in het linkerhoekpunt.

Op de rechterzijde van den gelijkzijdigen driehoek zijn dan aangegeven de specifieke refracties van water (in den top): 0.2061 en daarna, evenredig opklappend, de specifieke refracties tot die van azijnzuur (0.2161) en die van propionzuur (0.2375) toe. De specifieke refractie van propionzuur is aangegeven in het rechter hoekpunt van den driehoek. Men verbindt nu het linkerhoekpunt van den driehoek met de waarde der specifieke refractie van het azijnzuur op het rechter been en trekt lijnen evenwijdig hiermede, (lijnen van gelijke specifieke refractie). Eveneens verbindt men het rechter hoekpunt van den driehoek met den zuurgraad 13.50 van propionzuur op het linkerbeen en trekt lijnen evenwijdig hieraan (lijnen van gelijken zuurgraad).

Uit den loop der lijnen van gelijken zuurgraad en van gelijke specifieke refractie ziet men, dat deze beide groepen van evenwijdige lijnen elkaar onder een dusdanigen hoek snijden, dat het snijpunt nauwkeurig grafisch is vast te stellen.

Voorbeeld.

Gegeven 63.2 g van een propionzuur-azijnzuurmengsel in water.

$$n_D^{20} : 1.3631; d_4^{20} : 1.0347; \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{1}{d} = 0.2149.$$

Per gram bevat het mengsel 5.82 mg aequivalent zuur. Trekt men nu vanuit het punt 0.2149 op het rechterbeen van den gelijkzijdigen driehoek met zijden van 49.96 cm een lijn evenwijdig met de lijnen van gelijke specifieke refractie en vanuit het punt 5.82 op het linkerbeen een lijn evenwijdig met de lijnen van gelijk aantal milligramaequivalenten zuur per gram, dan vindt men een snijpunt, dat ligt op $114\frac{1}{2}$ mm horizontalen afstand van het linkerbeen en op $81\frac{1}{2}$ mm horizontalen afstand van het rechterbeen. Dit komt overeen met respectievelijk

$$\frac{114\frac{1}{2}}{499.6} \times 63.2 \text{ g propionzuur} = 14.5 \text{ g en } \frac{81\frac{1}{2}}{499.6} \times 63.2 = 10.3 \text{ g azijnzuur.}$$

Toegevoegd was respectievelijk 14.0 g propionzuur en 10.8 g azijnzuur.

Berekening van het percentage propionzuur en azijnzuur door toepassing van formules.

Bij de beschreven grafisch analytische methode ter bepaling van het percentage azijnzuur en propionzuur in waterige oplossing is aangenomen, dat de specifieke refractie additief is. Is W het % water, A het % azijnzuur en P het % propionzuur, R de specifieke refractie van het te analyseren mengsel, R_W , R_A en R_P respectievelijk die van water, azijnzuur en propionzuur, is verder Z de zuurgraad van het te analyseren mengsel in milligr. aeq. zuur per gram, dan geldt:

$$W + A + P = 100$$

$$R = \frac{W}{100} R_W + \frac{A}{100} R_A + \frac{P}{100} R_P$$

$$Z = \frac{A}{100} \cdot \frac{1000}{M_A} + \frac{P}{100} \cdot \frac{1000}{M_P}$$

M_A en M_P stellen hierin voor de moleculaire gewichten van azijnzuur en van propionzuur.

Men kan dan afleiden:

$$P = \frac{100 R - \left(100 - Z \frac{M_A}{10}\right) R_W - Z \frac{M_A}{10} R_A}{\left(\frac{M_A}{M_P} - 1\right) R_W - \frac{M_A}{M_P} R_A + R_P} \text{ en}$$

$$A = \frac{100 R - \left(100 - Z \frac{M_P}{10}\right) R_W - Z \frac{M_P}{10} R_P}{\left(\frac{M_P}{M_A} - 1\right) R_W - \frac{M_P}{M_A} R_P + R_A}$$

Substitueeren wij hierin de theoretische waarde volgens Auwers en Eisenlohr voor R_P : 0.2375 en voor R_A : 0.2161, alsmede voor water R_W : 0.2061 en nemen wij $M_A = 60.03$ en M_P : 74.05, dan kan men afleiden:

$$P = 4292 R - 2.576 Z - 884.5.$$

$$A = -3472 R + 8.073 Z + 715.6.$$

Nauwkeurigheid der methode.

Door een groot aantal kunstmengsels van azijnzuur en propionzuur in water te onderzoeken, is aangetoond, dat de beschreven analytische methode nauwkeurig is, ook bij zeer gevarieerde samenstelling, zoowel bij verdunde als bij geconcentreerde oplossingen.

De ter controle gekozen mengsels vindt men in de driehoeksfiguur aangegeven. Tenslotte kan nog worden medegedeeld, dat het azijnzuur dat bij deze analysemethode werd gebruikt, practisch vrij was van propionzuur. Dit werd wederom aangetoond door destillatie met een fractionneeropzet van circa 2 m lengte, gevuld met glazen ringetjes.

Op analoge wijze werd het voor het analytisch onderzoek gebruikte propionzuur gereinigd. Voor het stolpunt van het aldus bereide azijnzuur werd 16.50° C bepaald. Dit product had als constanten

$$n_D^{20} : 1.3718, d_{40}^{20} : 1.0490, \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{1}{d} = 0.2166.$$

Bij titratie werd 16.67 mg aeq. zuur per gram gevonden (theor. 16.66); bij het propionzuur werd voor het stolpunt: — 19.7° C gevonden. Dit preparaat had als constanten:

$$n_D^{20} : 1.3866, d_{40}^{20} : 0.9936, \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{1}{d} = 0.2367.$$

Bij titratie werd gevonden 13.58 mg aeq. zuur per gram (theor. 13.50). Een inzicht betreffende de nauwkeurigheid der methode verkrijgt men door de volgende bepalingen:

Mengsel	Samenstelling van het onderzochte mengsel.		Samenstelling grafisch uit het diagram afgeleid (figuur).
I	0% azijnzuur	34.6	35.3
	0% propionzuur	32.6	32.3
II	0% azijnzuur	39.4	38.8
	0% propionzuur	36.4	37.7
III	0% azijnzuur	21.3	21.2
	0% propionzuur	20.5	21.0
IV	0% azijnzuur	60.2	57.9
	0% propionzuur	19.6	22.3
V	0% azijnzuur	21.0	21.0
	0% propionzuur	58.4	58.8
VI	0% azijnzuur	17.2	17.5
	0% propionzuur	41.7	41.5
VII	0% azijnzuur	41.9	42.1
	0% propionzuur	15.4	16.8
VIII	0% azijnzuur	8.7	8.8
	0% propionzuur	5.5	5.4

Men ziet, dat de grootste afwijking bij een absoluut verschil van circa twee percent ligt.

Natuurlijk zal men bij gebruikmaking van een diagram waar in plaats van de, uit de atoomrefracties van von Auwers en Eisenlohr berekende specifieke refracties van azijnzuur en propionzuur, de werkelijk bepaalde waarden der specifieke refractie voor preparaten dezer zuren zijn opgegeven, eenig verschil constateeren. Groot zijn deze verschillen echter niet.

Ten slotte kan er nog op gewezen worden, dat bij dit onderzoek niet volstaan kan worden met de bepaling van den brekingsindex, naast het zuurgetal. Het is noodzakelijk met de specifieke refractie te werken, daar deze grootheid in tegenstelling met de refractie additief is.

Samenvatting.

Een nieuwe methode is uitgewerkt voor de quantitative bepaling van propionzuur naast azijnzuur in waterige oplossingen van mengsels dezer zuren. Voor de uitvoering moet men naast den totalen zuurgraad den brekingsindex (n_D^{20}) en het soortelijk gewicht (d_{40}^{20}) der te onderzoeken oplossing bepalen. Uit het aantal milligramaequivalenten zuur per gram oplossing (Z) en de specifieke refractie (R) = $\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{1}{d}$ berekent men dan het gewichtspercentage propionzuur (P) en azijnzuur (A) volgens de vergelijkingen:

$$P = 4292 R - 2.576 Z - 884.5.$$

$$A = -3472 R + 8.073 Z + 715.6.$$

Delft, Laboratorium voor Chemische Technologie der Technische Hoogeschool, September 1940.

773.71 : 77.023.4

DIAZOTYPIE.

Aan mijn mededeeling in het nummer van 23-12-'39, blz. 861, kan worden toegevoegd, dat gebleken is, dat hydrochinon-mono- en -poly-sulfonzuren de bestendigheid van diazotypie-ontwikkeelaars, verhoogen.

J. DOLDER.

BOEKAANKONDIGINGEN.

66.0071 : 378—2(022)

Leidraad bij de studie voor scheikundig ingenieur aan de Technische Hoogeschool te Delft. Uitgave van het Technologische Gezelschap te Delft, 3de druk, 1940, 14 × 21 cm, 28 pp., f 0.45.

Dat reeds binnen ruim anderhalf jaar wederom een nieuwe druk van dit zoo nuttige boekje noodig bleek, bewijst wel, dat het in een bepaalde behoefte voorziet. Het bevat alle gegevens, die van belang zijn voor studenten en a.s. studenten in de scheikunde aan de Technische Hoogeschool en kan als zoodanig ook aanbevolen worden aan leeraren ter voorlichting hunner leerlingen, die overwegen deze studierichting te kiezen. Het is te verkrijgen bij het Secretariaat van het Technologisch Gezelschap, Westvest 9, Delft (giro: 17022).

T. van der Linden.

CHEMISCHE KRINGEN.

Utrechtsche Chemische Kring. Op Donderdag 10 October j.l. vond te 20 uur in de kleine collegezaal van het Pharmaceutisch Laboratorium, Catharijnesingel 60, een gewone vergadering plaats. Prof. Dr. J. M. B. J. v. o e t (Utrecht) sprak over het onderwerp: „*Entropie in de chemie*”. Een nieuw bestuur werd gevormd, bestaande uit: Prof. Dr. F. Kögl, voorzitter, Dr. Th. Strengers, onder-voorzitter en Dr. J. de Wael, secretaris-penningmeester. Het adres van laatstgenoemde luidt: Adr. Beyerkade 1, Utrecht.

* * *

Chemische Kring Eindhoven, den Bosch e.o. Op Donderdag 17 October des avonds 7.30 uur precies in lokaal 303 van het Philips Onderwijsgebouw, Kastanjelaan, Eindhoven, zal de eerste bijeenkomst gehouden worden van onzen studiecursus: „Toepassing van thermodynamica en statistiek in de chemie”.

Deze avond zal onder leiding staan van Dr. Zernike, evenals nog eenige volgende avonden. Prof. Bijvoet zal waarschijnlijk zijn lessen later in het seizoen houden.

Er is reeds een verblijvend groot aantal inschrijvingen binnengekomen, doch er is nog plaats voor meer; op den avond zelf kunnen slechts inschrijvingen aangenomen worden, voorzover de ruimte het toelaat. Geeft U dus nog tijdig op!

Op Vrijdag 18 October wordt een vergadering gehouden in Café „Old Dutch”, Markt, Eindhoven, om 7.30 uur precies. Ir. J. S m e l t zal spreken over „*Moderne glassoorten*”.

In de laatste 25 jaar is de glastechniek met reuzenschreden vooruit gegaan, een overzicht zal gegeven worden van de belangrijkste vondsten, vooral op het gebied der verlichtingstechniek.

N.B. Toegang alleen voor leden. Volle maan is 16 October, vandaar deze beide avonden vlak na elkaar.

* * *

Haagsche Chemische Kring. Vergadering op Zaterdag 19 October 1940 des namiddags om 3 uur in „*Diligentia*”, Lange Voorhout 5.

A g e n d a :

1. Opening.
2. Voorstel om een bedrag ter beschikking te stellen van den Rotterdamschen Chemischen Kring, ter leniging van den nood van de leden, die oorlogsschade geleden hebben.
3. Bespreking van een regeling betreffende den tijd (avond of middag), waarop de vergaderingen van onzen Kring dezen winter gehouden zullen worden.
4. Lezing van mejuffrouw Dr. Ir. A. E. K o r v e z e e, Privaat-Doceente aan de Technische Hoogeschool te Delft, over: „*Eenige toepassingen van de radioactiviteit in de chemie*”.

Zij, die verhinderd zijn deze vergadering bij te wonen, kunnen hun wenschen betreffende punt 3 van de agenda schriftelijk, doch vóór 18 October a.s., aan den 1en secretaris, Thomas Schwenckestraat 29, doen toekomen.

PERSONALIA, ENZ.

Aan de Universiteit te Utrecht zijn bevorderd tot apotheker mejuffrouw W. G. B. M. de Bruyn en de heer C. Felix. Voor het doctoraalexamen wis- en natuurkunde, hoofdvak pharmacie, is geslaagd de heer K. J. G. Hinnen.

* * *

Aan de Universiteit van Amsterdam is „cum laude” geslaagd voor het doctoraalexamen wis- en natuurkunde, hoofdvak scheikunde, de heer A. F. Bickel.

* * *

Aan de Universiteit van Amsterdam zijn bevorderd tot apotheker mejuffrouw S. de Jong en de heer B. J. Kliphuis.

* * *

Aan de Universiteit te Utrecht is bevorderd tot doctor in de wis- en natuurkunde op proefschrift „*Biotine ein Bios*”, de heer Th. J. de Man, geboren te Utrecht.

* * *

Aan de Universiteit te Leiden zijn geslaagd voor het doctoraalexamen wis- en natuurkunde, hoofdvak scheikunde, de heeren C. van den Brandhof en G. J. N. Egmond; idem voor het candidaatsexamen wis- en natuurkunde, letter I, de heer G. H. Bal.

* * *

Aan de Universiteit te Groningen is geslaagd voor het candidaatsexamen wis- en natuurkunde, letter f, de heer G. J. van der Plaats.

* * *

Het Genootschap ter bevordering van Natuur-, Genees- en Heelkunde heeft de Swammerdam-medaille 1940 toegekend aan Prof. Dr. G. Grijns te Utrecht, wiens baanbrekende onderzoekingen voor het geheele vitamine-vraagstuk van de grootste betekenis zijn geweest.

* * *

Dr. N. H. Haack te Groningen is benoemd tot scheikundige b. d. N.V. Philips' Gloeilampenfabrieken te Eindhoven.

* * *

Drs. J. H. van Santen te Arnhem is benoemd tot assistent i. d. anorganische chemie a. d. Rijksuniversiteit te Leiden.

* * *

Dr. A. J. Staverman, Wassenaar, is sedert 15 September benoemd als conservator bij de anorganische chemie aan de Rijksuniversiteit te Leiden.

* * *

De Algemeene Zomervergadering van de Vereniging van Delftsche Ingenieurs, die tot nu toe door de buitengewone omstandigheden moest worden uitgesteld, zal thans gehouden worden te 's-Gravenhage op Dinsdag 22 October 1940 in het gebouw van het Koninklijk Instituut van Ingenieurs.

Gevraagde betrekkingen ¹⁾.

No. 566. Dr. in de scheikunde, 26 jaar, physico-chemicus, onderlegd in de organische- en electrochemie, éénjarige ervaring in de chemische groot-industrie (bedrijfsleiding, research), zoekt betrekking.

No. 567. Chem. drs., 26 jaar, kolloïd- en physicochemicus, bekend met Röntgenanalyse van kristallen, zoekt betrekking.

No. 603. Chem. drs., 26 jaar, richting fysische chemie, met belangstelling voor organische en physiologische problemen zoekt betrekking.

No. 608. Chem. drs., 27 jaar, physico- en kolloïdchemicus, bekend met röntgenologisch onderzoek, zoekt betrekking.

No. 609. Apotheker, bacterioloog, 25 jaar, zoekt werkkring in pharm. chem. industrie.

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.

TER BESPREKING ONTVANGEN BOEKEN.

- A. Burkhardt, Technologie der Zinklegierungen, 2. Auflage. Reine und angewandte Metallkunde in Einzeldarstellungen, I. J. Springer, Berlin, 1940, 16 × 24 cm, 324 pp., 525 Abb., RM. 36.—, geb. RM. 37.80.
- C. C. Furnas and Co's, A bibliography of unit operations of chemical engineering. Published by the Department of Chemical Engineering of the University of Louisville, 1939, 20 × 27 cm, 64 pp.
- J. W. Gonggrijp, De trek van de cellulose-industrie naar het Zuiden. Berichten van de Afdeling Handelsmuseum van de Kon. Vereeniging Koloniaal Instituut, Amsterdam, No. 152. De Bussy, Amsterdam, 1940, 14 × 21 cm, 17 pp., f 0.40.
- H. P. Greenwald, Notes on large-scale tests of the explosibility of coal dusts made in the United States and Great Britain. United States Department of the Interior, Bureau of Mines, Washington D. C., 1939, 20 × 27 cm, 9 pp.
- Products and Prices, December, 1939. Miscellaneous information concerning their practical laboratory applications. Citation of references to CFS-pamphlet publications. Specialty apparatus. New chemical reagents. The G. Frederick Smith Chemical Co, Columbus, Ohio, 1939, 15 × 23 cm, 68 pp.
- Mr. C. Rothe, Industrieën in Ned.-Indië. VI. Touw-, zakken- en enkele vlechtindustrieën. Berichten van de Afdeling Handelsmuseum van de Kon. Vereeniging Koloniaal Instituut, Amsterdam, No. 151. De Bussy, Amsterdam, 1940, 14 × 21 cm, 25 pp., f 0.50.
- W. Spoon, Stuiven en spuiten met Derris tegen de vlathrips. Berichten van de Afdeling Handelsmuseum van de Kon. Vereeniging Koloniaal Instituut, Amsterdam, No. 150. De Bussy, Amsterdam, 1940, 14 × 21 cm, 10 pp., f 0.40.
- W. Spoon, Verpakking van sheetrubber in sheets (met enkele opmerkingen over verpakking in matten, papier en goenie). Berichten van de Afdeling Handelsmuseum van de Kon. Vereeniging Koloniaal Instituut, Amsterdam, No. 153. De Bussy, Amsterdam, 1940, 14 × 21 cm, 13 pp., f 0.40.

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:

- Seifen Kalender (niet ouder dan 1938).
- Ter Meulen-Heslinga, Nieuwe methoden voor elementairanalyse (lieft 2e ed. 1932).
- Slater, Introduction to chemical physics.
- Fowler-Guggenheim, Statistical thermodynamics.
- Ephraim, Inorganic chemistry.
- Gibbs, Collected works 1, 2 (Longmans, 1928).
- Gibbs, Elementary principles in statistical mechanics.
- Weinland, Einf. in die Chemie d. Komplexverbindungen, laatste dr.
- Helv. Chim. Acta, dl. 1—9 (1918—1926) of reeks.
- Z. anal. Chem., dl. 1—20 (1862—1881).
- Chem. Zentr. 1937—1938, event. vroegere deelen.
- Beilstein, Handbuch d. Org. Chemie.
- Schoorl, Org. analyse, laatste dr.
- Kolthoff, Die Massanalyse II.
- Karrer, Org. Chemie, laatste of voorlaatste dr.
- Ned. Pharmacopee, laatste dr.

De opgave van het aangeboden en gevraagde wordt tweemaal geplaatst. Wenscht men daarna nog plaatsing, dan is daarvoor een nieuwe opgave nodig. Men wordt dringend verzocht, dadelijk kennis te geven, indien plaatsing niet meer nodig is.

INGEZONDEN.

Geachte Redactie.

Nu het artikeltje, dat ik enkele weken geleden in het Chemisch Weekblad plaatste, aanleiding tot discussie is geworden, zij het mij vergund nog een enkele opmerking te maken.

Het gebruik van de massawerkingswet, ook als de werkelijke reactie afwijkt van de stoichiometrische brutovergelijking is volkomen correct. Dat volgt reeds uit de thermodynamische afleiding, maar, zoals Dr. Ketelaar aantoont, ook de kinetische afleiding kan tot dit resultaat leiden. Hoewel ik dit ook niet ontkend heb, geef ik gaarne toe dat mijn betoog zo gesteld was dat men het erin zou kunnen lezen.

Verder schreef ik dat de traditionele beschouwing suggereert,

dat de, in werkelijkheid heterogene, reactie als homogene zou verlopen. Daarmee heb ik de toestand juist getypeerd. Men vindt in elk leerboek redeneringen als de volgende: Dat MnS oplost in verduld HCl komt omdat de H⁺-ionen zich verenigen met de S²⁻-ionen tot H₂S. Daardoor vermindert de concentratie der S²⁻-ionen, er gaat weer MnS in oplossing, weer verenigen zich H⁺-ionen met S²⁻-ionen, er begint H₂S te ontwinnen, waardoor weer opnieuw S²⁻-ionen zich met H⁺-ionen kunnen verenigen tot H₂S enz. Er is mij geen schoolboek bekend dat er in een dergelijk geval op wijst, dat de werkelijke reactie anders is en men slechts een virtueel reactieschema gebruikt om de evenwichtsvoorwaarde te onderzoeken. De oorzaak hiervan is, dat men in het elementaire onderwijs niet begrijpelijk kan maken, dat de evenwichtsvoorwaarde onafhankelijk is van het reactiemechanisme. Men moet daarvoor teruggaan op de thermodynamische vergelijking. De massawerkingswet op de gebruikelijke wijze afgeleid en toegepast is dus niet anders dan een omschrijving (of popularisering) van deze vergelijking. Of men daar in het middelbaar onderwijs gebruik van wil maken of niet blijft een kwestie van smaak. Ik zou er de voorkeur aan geven als men zich kon beperken tot een enkel voorbeeld, waarin de redenering correct kan worden gebruikt, zoals het klassieke onderzoek van Bodenstein over de joodwaterstofdissociatie, waarbij de afzonderlijke reacties, waaruit het evenwicht bestaat, onderzocht zijn.

Met beleefde dank voor de plaatsruimte.

's-Gravenhage.

M. A. Brunt.

Vetloos Waschproces.

Naar aanleiding van het schrijven van den heer Ir. R. Smit en mejuffrouw Ir. A. C. van Vreeswijk in het Chem. Weekblad van 28 September 1940, blz. 511, zou ik gaarne een korte opmerking maken. De onderzoeken van genoemde scheikundigen betreffende vetloos wasschen (d. i. zonder zeep en zonder oleïne) zijn van zoo recenten datum, dat in de praktijk nog wel eens kon blijken, dat de door hen geponeerde stelling betreffende de noodzakelijke aanwezigheid van anionactieve waschmiddelen onhoudbaar is.

Zoo kunnen immers de heer Smit en mejuffrouw van Vreeswijk pas over mijn vetlooze waschproces oordeelen, wanneer zij kennis hebben genomen van dit proces, uitgevoerd in een roestvrij-stalen waschmachine. Dan pas kan men de ideale samenstelling van het vetlooze waschproces gebruiken en hierbij is nauwelijks of geen waterglas of natriummetasilicaat nodig, het voornaamste alkali is soda. Of de heer Smit hierbij voldoende anionactieve waschmiddelen aanwezig vindt voor zijn theorie, betwijfel ik ten eerste; wel weet ik, dat met dit vetlooze waschproces „overwasch” miniem is, de tint uitstekend en de slijtage laag. Zoo lang men van dit proces geen praktische ondervinding heeft, vind ik een opmerking als: „Dit hangt af van wat men onder een buitengewoon goed resultaat verstaat en welk resultaat men vroeger met zeep heeft verkregen”, van elken grond ontbloom!

En hoe ook de theorie luidt van den heer Smit en mejuffrouw van Vreeswijk betreffende het wasschen van bijv. overalls, een feit uit de praktijk is, dat overalls bij vetloos wasschen zoo schoon worden, dat dit proces zelfs kan wedijveren tegen een vroegere chemische behandeling gevolgd door een zeep-alkali-proces.

In de waschindustrie botsen theorie en praktijk nogal eens met elkaar, ik heb hierin nog altijd de voorkeur aan de praktijk gegeven.

Voorburg, 4 October 1940.

H. J. de Wijs.

Vetloos waschproces.

In verband met de publicatie in No. 37 van het Chemisch Weekblad door mejuffrouw Dr. Ir. H. J. de Wijs, acht ik het van belang, dat Dr. de Wijs nauwkeurig vermeldt, hoe zij de p_H der waschsoppen bepaald heeft en dat zij daarbij ook nauwkeurig de temperaturen vermeldt. Er wordt immers in de vakliteratuur sedert jaren geschermd met p_H 10.6—10.7—10.8 en sedert de latere jaren met 11.6 enz., vaak zonder eenige opgave van de wijze waarop en de temperaturen waarbij gemeten werd.

Sommigen hebben blijkens hun publicaties diverse metingen bij kamertemperatuur gedaan en trekken dan conclusies omtrent waschprocessen, die in de praktijk bij onbekende temperaturen worden uitgevoerd, vermoedelijk gelegen tusschen 80 en 95° C, omdat dergelijke temperaturen in de fabriekmatige waschbehandeling in den regel worden toegepast.

Dr. Ir. d. e. W. i. s., die sedert vele jaren vele wasscherijen technisch voorlicht, heeft natuurlijk anderen wat betreft de p_H niet nageschreven, zooals veelal gebruikelijk is. Zij zal dus wel serieus bepaald hebben, dat bepaalde soppen, die bevredigende resultaten gaven onder bepaalde omstandigheden werkelijk een p_H van 10.8 hadden en andere soppen onder andere omstandigheden eerst bevredigende resultaten gaven als de p_H werkelijk 11.6 bleek te zijn.

Maar aangezien het cardinale punt bij p_H besprekingen van waschoppen gelegen is bij de bepaling daarvan, lijkt het mij van groot belang, dat Dr. Ir. d. e. W. i. s. haar publicatie in Uw wetenschappelijk blad completeert met zoodanige gegevens, dat de waarde harer publicatie erdoor verhoogd wordt.

Omdat Dr. d. e. W. i. s. zelf schrijft: „Bij bepaalde p_H in combinatie met de juiste temperatuur” enz., mag met belangstelling publicatie omtrent de door haar toegepaste werkwijze ter bepaling van de p_H in het waschproces worden tegemoet gezien, temeer omdat Dr. d. e. W. i. s. op een ander een revolutie in het waschproces fundeert en omdat zij octrooi heeft gevraagd op een werkwijze, waarbij alle mogelijke vuil, dat dusver op zijn hoogst geëmulgeerd werd, volledig wordt opgelost in water met chemicaliën, die zekere p_H opleveren.

Ook in den vorigen oorlog, toen zeep zeer schaarsch was, werd er wel gewassen met waterglas alleen of met loog of soda, of mengsels van deze stoffen in water, al was toen het begrip p_H aan hen, die aldus wassen, nog onbekend. Men beschouwde het toen echter als een noodmaatregel bij gebrek aan beter en ging weer over op het gebruik van zeep in combinatie met deze en andere alcalisch reagerende stoffen, zoodra er weer zeep beschikbaar kwam.

De methode, welke thans door Dr. d. e. W. i. s. wordt voorgesteld, schijnt met de zoojuist beschrevene veel overeenkomst te vertoonen, hoewel een zuivere vergelijking zonder bekendheid met alle details niet wel mogelijk is.

Dat is dan ook de reden waarom bij het waschproces geïnteresseerden gaarne een volledige uiteenzetting tegemoet zien, waaruit blijkt wat nu eigenlijk voor nieuws gevonden is en hoe men dat kan beoordeelen.

L. J. N. v. d. Hulst.

Discussie gesloten. Voor verhandelingen met bewijzend materiaal op grond van onderzoeken staan de kolommen van het Weekblad verder open.

Red.

Economische Berichten. ¹⁾

Betalingsverkeer met Zuid-Slavië.* Het Nederlands Clearinginstituut deelt het volgende mede:

Gelijk uit de in de Nederlandsche Staatscourant verschenen Deviezenbekendmaking blijkt, is voor alle stortingen op grond van nieuwe over de Deutsche clearing te verrekenen transacties met Zuid-Slavië voorafgaande vergunning van het Deviezeninstituut vereischt, welke door middel van formulier B 1, met vermelding van het woord „Zuid-Slavië” bovenaan het formulier bij het Deviezeninstituut te 's-Gravenhage dient te worden aangevraagd. Reeds vóór het afsluiten der transactie kan door het Deviezeninstituut een „bindende toezegging” worden verleend.

Het in den leidraad voor de Clearing Zuid-Slavië onder punt 7 medegedeelde behoort door het bovenstaande te worden vervangen.

Verf- en verfgrondstoffen.* De Secretaris-Generaal, wnd. Hoofd van het Departement van Handel, Nijverheid en Scheepvaart, brengt ter kennis van belanghebbenden, dat voor ingeschreven ondernemingen bij de Sectie Verf en Verfgrondstoffen voor het Rijksbureau voor Chemische producten de tot 2 October geldende dispensatie van het verbod tot het koopen, verkoopen en afleveren van verf en verfgrondstoffen, alsmede van het verbod tot het verwerken van verfgrondstoffen, tot 1 November 1940 is verlengd.

Voor genoemde ondernemingen is het derhalve gedurende bovenbedoeld tijdvak zonder vergunning van den Directeur der Sectie toegestaan te verkoopen, af te leveren of te verwerken, voor zoover het daarbij gaat om hoeveelheden van ten hoogste 70% van die, welke in de overeenkomstige periode van 1939 zijn gekocht, verkocht, afgeleverd of verwerkt.

¹⁾ De met * gemerkte berichten zijn ontleend aan gegevens verstrekt door den Economischen Voorlichtingsdienst van het Departement van Handel, Nijverheid en Scheepvaart.

Wellicht ten overvloede wordt er nog op gewezen, dat de bovengenoemde verboden wel in hun geheel van kracht blijven, voor zoover het betreft loodmenie en mengsels van droge verfstoffen, welke meer dan 50% loodmenie bevatten en verf, welke uit loodmenie en mengsels van droge verfgrondstoffen, bevattende meer dan 50% loodmenie, is vervaardigd.

Motorbrandstof. De Secretaris-Generaal, wnd. Hoofd van het Departement van Handel, Nijverheid en Scheepvaart, in overleg met den Secretaris-Generaal, wnd. Hoofd van het Departement van Waterstaat, maakt bekend:

De huidige benzinesituatie in ons land maakt een nog verdere beperking dringend noodzakelijk.

Niet alleen zal deze beperking gevonden moeten worden in een verminderde toewijzing voor de Octoberperiode, doch ook zal het voor iederen benzineverbruiker noodzakelijk zijn zich zelf daar, waar mogelijk uit eigen beweging beperking in het verbruik van benzine op te leggen. Het is de plicht van iederen staatsburger, dat hij zooveel mogelijk bijdraagt tot het in stand houden van het economische leven. Men zal zich dus keer op keer weer hebben af te vragen vóór men met zijn auto rijdt: „Is het wel dringend noodzakelijk, dat ik dit doe”.

Van overheidswege moeten in dit verband tevens de volgende maatregelen genomen worden:

Het bij beschikking van 14 Augustus 1940, No. 40010 N.G. (Nederlandsche Staatscourant No. 157) aangewezen tijdvak van 1 t/m 30 September 1940, zijnde de derde motorbrandstof-distributieperiode, wordt verlengd tot en met 6 October a.s.

Als 4de distributieperiode wordt niettemin aangewezen het tijdvak van 1 t/m 31 October 1940.

Als gevolg hiervan zullen wederverkoopers van 1 t/m 6 October a.s. zoowel de thans geldende coupons met groenen opdruk op grijzen ondergrond, welke bevestigd zijn aan de op grijzen ondergrond gedrukte vergunning, o.m. voorzien van het groene cijfer 3, mogen accepteren als de voor October ontworpen coupons met gelen opdruk op lichtgrijzen ondergrond, bevestigd aan een op lichtgrijzen ondergrond gedrukte vergunning, waarop o.m. in gele kleur het cijfer 4 voorkomt.

Correspondentie voor Amerika. Alleen correspondentie voor Noord-, Midden- en Zuid-Amerika, nl. brieven, briefkaarten en ook drukwerken, akten, monsters en gemengde zendingen met het opschrift „via Lissabon”, worden via deze plaats per Amerikaansche scheepsgelegenheid naar hun bestemming gezonden.

Alle andere gewone correspondentie (ook drukwerken enz.) wordt via Siberië-Japan verzonden. De verzendingen naar Amerika per luchtpost (alleen brieven en briefkaarten) is ongewijzigd gehandhaafd.

Postverkeer in de kustzone. Aangezien een gedeelte van het post-, telefoon- en telegraafpersoneel in het bezit is gesteld van een nachtvergunning, kunnen telegrammen met een dringenden inhoud in Rotterdam en den Haag thans weer na 9 uur 's avonds worden bezorgd. Binnenkort zal onder meer tevens het postvervoer met de laatste treinen worden hersteld.

Duitschland.

Uitvoerverbod beenderen. Bij verordening van 25 September 1940, gepubliceerd in „Reichsanzeiger” No. 225, is bepaald, dat met ingang van 1 October 1940 de uitvoer uit Duitschland van beenderen, hoeven en klauwen vallende onder de posten 156 B en 156 e van het Deutsche douanetarief, afhankelijk is van een vergunning van de bevoegde „Reichsstelle”.

Griekenland.

Monsters. Bij verordening van het Grieksche Ministerie van Economische Zaken zijn de voorwaarden vastgesteld, waaronder monsters in Griekenland onder vrijdom van rechten kunnen worden ingevoerd. Deze vrijdom bestaat slechts voor zoover de invoer geschiedt door erkende vertegenwoordigers van buitenlandse handelshuizen en de invoerrechten en bijkomende heffingen niet meer bedragen dan 100 drachmen per verzonden stuk. Als erkende vertegenwoordigers worden slechts die firma's beschouwd, welke ten minste gedurende drie jaren als zoodanig werkzaam zijn, of een verklaring van een Kamer van Koophandel kunnen overleggen, dat zij in haar hoedanigheid van vertegenwoordiger reeds orders hebben afgesloten.

Voor den invoer van monsters onder vrijstelling van invoerrechten is een bewijs in duplo noodig, dat afgegeven wordt door een Kamer van Koophandel en dat slechts geldig is bij invoer via een bepaald aangewezen douanekantoor. In Athene gevestigde vertegenwoordigers kunnen hun bewijs van geregelde werkzaamheid als zoodanig en het bovenbedoelde bewijs tot invoer betrekken door middel van de Vereeniging van Handelsagenten.