

CHEMISCH WEEKBLAD

ORGAAN VAN DE NEDERLANDSCHE CHEMISCHE VEREENIGING

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

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

Redactie-bureau: 's-Gravenhage, van Alkemadeaan 9, telefoon 776480.

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. — Sectie voor analytische en microchemie. — Nederlandsche Natuurkundige Vereeniging. — Prof. Dr. N. Schoorl, Stoomdestillatie. — Prof. Dr. W. G. Burgers, De betekenis der contactpotentialsprong metaal-metaal voor de electromotorische kracht van galvanische elementen. — Boek-aankondigingen. — Chemische Kringen. — Personalia. — Aanbieden betrekkingen, werk, subsidies, enz. — Gevraagde betrekkingen. — Vraag en Aanbod. — Rijksbureau voor Chemische Producten. — Verbetering.

MEDEDEELINGEN VAN HET SECRETARIAAT DER NEDERLANDSCHE CHEMISCHE VEREENIGING

(Van Alkemadeaan 9, 's-Gravenhage, telefoon 776480, postrekening 7680).

Nieuwe leden.

De in het Chemisch Weekblad van 14 Februari 1942 onder 110 t/m 115 genoemde candidaat-leden zijn thans aangenomen als gewone of buitengewone leden.

Candidaat-leden.

- 143: Brammeijer (J. J.), techn. stud., Delft, Oude Delft 158; voorgesteld door Ir. R. Wyatt te Delft en Ir. D. van Duuren te Rijswijk (Z.H.).
 144: Buijs (Ir. J.), Zeist, Homerusaan 13, dir. gemeentelijk gasbedrijf; voorgesteld door Prof. Dr. Ir. P. E. Verkade, den Haag en drs. C. P. van Dijk te Delft.
 145: Poelvoorde (Dipl. ing. J. H. L. van), Meerssen, Houthemeweg 13c, werkzaam a.h. rijkslandbouwproefstation te Maastricht; voorgesteld door Ir. K. J. B. de Kleermaeker en drs. J. G. Erdbrink, beiden te Maastricht.
 146: Jong (Ir. W. E. van Rijswijk de), den Haag, van Bleiswijkstraat 157, ass. a. d. T. H.; voorgesteld door Mej. Dr. Ir. A. E. Korvezee en Ir. R. Wyatt, beiden te Delft.

VERBETERINGEN EN AANVULLINGEN VAN DE LEDENLIJST 1941.

- Blz. 48: Hartmans (Mej. Dr. H. M. A.), den Haag, Wassenaarscheweg 176, scheik. b. d. N.V. Ned. Researchcentrale.
 „ 50: Herwijnen (Ir. J. J. van), den Haag, Damasstraat 337, scheik. b. h. Rijksbureau voor ijzer en staal.
 „ 58: Kieft (J. P.), 's-Hertogenbosch, Maaslandstraat 10.
 „ 67: Matla (Dr. W. P. M.), Heerlen, Vlotstraat 30, chem. b. d. dienst der mijnen in Limburg.
 „ 75: Pfauth (Ir. J. M.), Rijswijk (Z.H.), post Delft, Jaagpad 50, ing. b. h. centraal instituut voor materiaalonderzoek.
 „ 82: Schmidt (Dr. R.), Naarden, Händellaan 45, scheik. b. h. centraal instituut voor materiaalonderzoek.
 „ 88: Tadema (drs. H. J.), Amsterdam (Nieuwendam), Schellingwoude 185, scheik. B.P.M.
 „ 96: Wael (Dr. J. de), Enschede, Kamerlingh Onneslaan 24, leeraar M.T.S.
 „ 100: Wouters (Dr. O.), Zwolle, Postbus 59.

VERBETERINGEN EN AANVULLINGEN VAN DE LIJST VAN OVERHEIDS- EN PARTICULIERE LABORATORIA.

- Blz. 120: Rotterdam. Het telefoonnummer van het Handelslab. v.h. Dr. A. Verwey, Westerlaan 3b, moet zijn 22958.
 „ 108: Stichting Centraal Instituut voor Materiaalonderzoek. Secretaris: Dr. H. A. Bakels, Lange Kleiweg, Rijswijk (bij Delft), Postbus 49, Delft. Telef.: Delft 2273*.

De Secretaris is in den regel dagelijks op het Secretariaat na gemaakte afspraak, zoowel over Verenigingszaken als over die, de Commissie T. en C. betreffende, te spreken. Het Bureau is in den regel geopend iederen werkdag van 9.30—12 en van 2—4.30, des Zaterdags van 9.30—12 uur.

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

Agenda van Vergaderingen.

- 18 April. Haarlemsche Chemische Kring (Overveen): Dr. Ir. G. H. Visser, Katalytische processen in de moderne petroleumchemie. Zie Chem. Weekblad, pg. 191.
 24 „ Chemische Kring Eindhoven, den Bosch e.o. (Eindhoven): Dr. F. de Boer, Quantitatieve spectraalanalyse. Dr. A. H. van Wagendonk, Adermine (Vitamine B6). Zie Chem. Weekblad, pg. 191.
 24 „ Genootschap ter bevordering van Natuur-, Genees- en Heelkunde (Amsterdam): Dr. H. G. K. Westbrink, Bouw en stofwisseling van de enzymen. Zie Chem. Weekblad, pg. 207.
 25 „ Nederl. Natuurk. Vereeniging (Amsterdam): J. L. Snoek, Tetragonaal martensiet en elastische naderwerking in ijzer. R. Dorrestein, Meting van aanslagfuncties van metastabiele toestanden. Zie Chem. Weekblad, pag. 193.
 28 „ Haagsche Chemische Kring ('s-Gravenhage): Dr. F. Hoeke, Surrogaten. Zie Chem. Weekblad, pg. 207.
 28 „ Gooische Chemische Kring (Hilversum): Dr. H. J. C. de Decker, Röntgeninterferentiemethoden in natuurwetenschappen en techniek. Zie Chem. Weekblad, pg. 206.

Sectie voor Analytische en Microchemie.

De Sectie zal tijdens de zomervergadering bijeenkomen. Dengenen, die een voordracht willen houden, wordt verzocht zich op te geven bij den secretaris, Dr. W. Meyer, Joh. van Oldenbarneveltlaan 92 A, 's-Gravenhage.

Nederlandsche Natuurkundige Vereeniging

Wetenschappelijke vergadering op Zaterdag 25 April 1942, om 14 uur, in het Zeemanlaboratorium, Plantage Muidergracht 4, Amsterdam.

Dagorde:

- J. L. Snoek, Tetragonaal martensiet en elastische naderwerking in ijzer (met demonstraties).
 R. Dorrestein, Meting van aanslagfuncties van metastabiele toestanden.

G. P. ITTMANN, 2de secretaris,
Eindhoven, Boschdijk 433.

Symposium over: „Dielectrische en magnetische verliezen”.

Dit symposium, dat georganiseerd zal worden in samenwerking met het Nederl. Radio Genootschap, zal vermoedelijk worden gehouden op 9 Mei a.s. te Utrecht. Nadere bijzonderheden volgen.

542.48 : 541.123.21
STOOMDESTILLATIE *)

door
N. SCHOORL.

Hoewel eigenlijk een fysisch-chemisch onderwerp, heb ik gemeend dat op dit symposium over organische chemie de stoomdestillatie ter sprake mocht worden gebracht, omdat deze bewerking een belangrijke rol speelt bij scheidingen en zuiveringen en in het algemeen bij praeparatief werk in de organische chemie.

Laat ik direct vooropstellen wat ik onder stoomdestillatie wensch te verstaan en dan is dit niet alleen de destillatie eener vluchtige stof, waarbij men stoom inblaast, maar ook het geval dat men water met de vluchtige stof aan destillatie onderwerpt en waarbij dus waterdamp (stoom) de drager is van de stof uit het destillatievat door den koeler naar den ontvanger.

We kunnen dus in het algemeen zeggen: Stoomdestillatie is de destillatie eener vluchtige stof met water als tweeden component.

De beide componenten bij de destillatie zijn dus water en de vluchtige stof. Wanneer deze laatste een kookpunt heeft beneden 100° , noem ik deze een A-stof en staat die links in de grafieken en wanneer zij een kookpunt heeft boven 100° , een B-stof, die dan rechts staat in de grafieken en water links.

De mengverhouding der beide stoffen (A + water resp. water + B) is steeds uitgedrukt in mol. procenten.

Ik begin met twee sprekende gevallen, ook elkaars contrasten, te onderscheiden en kom zodoende op de tusschenliggende gevallen, die juist het meest vaak voorkomen. Deze zijn:

I. De stof en het water hebben niets met elkaar uit te staan, zijn totaal onverdraagzaam tegenover elkaar en dus absoluut onvermengbaar. Dit geval is bij groote benadering aanwezig bij koolwaterstoffen.

II. De vluchtige stof en het water zijn zeer verdraagzaam tegenover elkaar, althans mengen zich met elkaar homogeen in elke verhouding, maar moeten zich in het ideale geval verder onverschillig tegenover elkaar gedragen. Bij benadering vinden we dit bij laagmoleculaire alcoholen en carbonzuren.

I. We beginnen met *totale onverdraagzaamheid* van de stof met water.

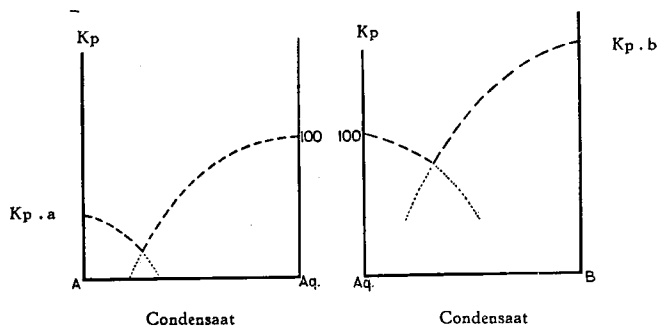


Fig. 1.

a. Beide vloeistoffen zijn absoluut met elkaar onvermengbaar. De dampen zijn in elke verhouding vermengbaar. Zulk een dampmengsel geeft bij afkoeling als allereerste condensaat steeds slechts één der beide vloeibare componenten en wel bij een temperatuur die volmaakt onafhankelijk is van den damp van den tweeden component en dus enkel bepaald wordt door den partieelen dampdruk van dien eersten component. De evenwichtslijn is dus de dampdrukcurve van dien eenen component en geeft aan de condensatietemperaturen (resp. kookpunten) van dien eenen component en toch steeds bij 1 atm omdat de verlaagde dampdruk veroorzaakt wordt door vermenging van den damp met dien van den tweeden component, te zamen tot 1 atmosfeer druk.

Er is één bepaald dampmengsel, dat bij afkoeling onmiddellijk de beide vloeibare componenten geeft, nl. bij de laagste condensatietemp. (kookp.) de *euzeotische temperatuur*, waarbij het condensaat een mengsel is der beide vloeistoffen in bepaalde verhouding, het *euzeotische mengsel*.

Uitgaande van een mengsel (emulsie) der beide vloeistoffen, die elk hun eigen oppervlak hebben en dus damp produceeren onafhankelijk van elkaar, zal bij temperatuursverhoging een temperatuur bereikt worden, waarbij de som hunner dampdrukken 1 atmosfeer is. Dit is de euzeotische temperatuur, waarbij zij tezamen gaan koken.

Wat overdestilleert, het condensaat = azeotropisch mengsel, bevat steeds meer van den laagstkokenden component in mol. proc., want deze heeft bij de euzeotische temperatuur den grooteren dampdruk.

Zoodra een der componenten is verbruikt stijgt het kookpunt snel naar dat van de overblijvende componenten (coëxisterende damp ontwijkt).

Bij zeer laag kokende A-stoffen bijv. pentaan (kp. 34.3°) ligt het euzeoticum slechts weinig beneden het kookpunt van A (bij pentaan -1.7°) en bevat het euzeotische mengsel veel pentaan en weinig water (5.5 mol. % = 1.4 gew. %).

Bij een A-stof die dicht bij 100° kookt, bijv. heptaan (kp. 98.5°), ligt het euzeoticum veel dieper (-19°) en bevat het euzeotische mengsel bijna gelijke mol. % (nl. 55 mol. % heptaan = 87 gew. %).

Bij B-stoffen is in het euzeotische mengsel het water in de meerderheid, althans in mol. %, bijv. bij toluol (kp. 110°) 56 mol. % water = 20 gew. %.

Bij zeer hoog kokende B-stoffen bijv. kamfer met kp. 206° , ligt de euzeotische temperatuur slechts weinig beneden 100° (bij kamfer -0.7°) en bevat het euzeotische mengsel slechts een klein mol. % B, bij kamfer nl. 3.14 mol. %, maar dit is nog 21.5 gew. % (door hoog mol. gew.).

Constructie van het euzeoticum volgt uit het voorgaande: Teeken de beide dampdrukcurven, nl. steeds die van water en verder van de stof A of B tegenover elkaar. Het snijpunt levert de euzeotische temperatuur en de samenstelling van het euzeotische mengsel (condensaat) in mol. % (zie fig. 1).

De laagst mogelijke euzeotische temperatuur komt 20° onder het laagste kookpunt.

Wanneer de dampdrukcurve van de vluchtige stof niet bekend is, komt men nog zeer goed uit met de wet van Dühring (1877) die zegt dat van alle stoffen de dampdrukcurven overeenstemmend zijn (met de temperatuur als affiniteitsas). Alleen is het

*) Voordracht door Prof. Dr. N. Schoorl, gehouden voor het Symposium voor organische chemie te Amsterdam op 3 October 1941. Figuren verstrekt door den schrijver.

goed dan nog te weten of de stof behoort tot het water-type of tot het heptaan-type, die eenigszins verschillend zijn.

b. Een vluchtige stof, die *niet totaal onverdraagzaam* is t/o van water maar een kleine toenadering vertoont, zoodat beide componenten wederzijds een weinig in elkaar oplosbaar zijn.

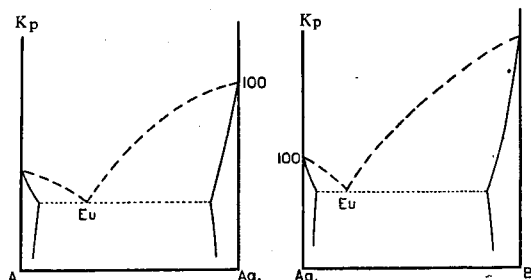


Fig. 2.

Voorb.

Aether water

Chloroform water

Aethylacetaat water

Voorb.

Water Aniline

Water Hoogere alcohol

De damptakken zijn nu niet meer de dampdrukcurven van de zuivere componenten, maar evenwichtslijnen met elk van deze componenten waarin een weinig van den anderen component (*onverzadigd*) is opgelost. Toch kunnen deze damptakken daardoor sterk gemodificeerd zijn, daar die 2de component in den damp veel rijker vertegenwoordigd is dan in de vloeistof.

Er is één bepaald dampmengsel (euzeoticum) dat bij condensatie twee vloeistoffen oplevert nl. A (of B) verzadigd met Aq en Aq verzadigd met A (of B), welke beide vloeistoffen dus ook met elkaar in evenwicht zijn en dus met elkaar verzadigd bij de euzeotische temperatuur.

Het euzeoticum kan nu niet meer zoo eenvoudig geconstrueerd worden uit de beide dampdrukcurven als in het eerste geval. De beide damptakken komen hoger te liggen door de rijke vertegenwoordiging van den tweeden component in den damp. Daardoor komt hun snijpunt ook hoger te liggen en wordt dus de euzeotische temperatuur empirisch minder diep gevonden dan die zich laat berekenen (construeeren) voor het geval van totale onmengbaarheid.

De mengverhouding bij het euzeoticum kan ook verandering ondergaan, maar behoeft in het algemeen (door compensatie van rechts en links) niet zoo veel van de berekende te verschillen.

Voorbeelden:

A	Kp.	Berekend Euzeoticum		Bepaald Euzeoticum	
Aether	34.6°	33.2°	en 1.26 gew. % Aq.	34.15°	en 1.2 gew. % Aq.
Chloroform	61.2°	55.7°	en 2.85 gew. % Aq.	56.1°	en 2.5 gew. % Aq.
Aethylacetaat	77.1°	67.5°	en 7.4 gew. % Aq.	70.4°	en 8.5 gew. % Aq.
B					
Aniline	184°	98.4°	en 23.1 gew. % Anil.	99.0°	en 20 gew. % Anil.
n. Butylalcohol	117°	89.4°	en 65.8 gew. % alc.	92.3°	en 56 gew. % alc.
iso-Amylalcohol	131°	92.7°	en 59 gew. % alc.	95.15°	en 51 gew. % alc.

c. Een vluchtige stof kan nog grootere verdraagzaamheid t/o van water vertoonen, zoodat die zich bij de kooktemperatuur in elke verhouding met water homogeen mengt, maar bij lagere temperatuur een

ontmengingsgebied vertoont. Voorbeeld (B-stof) phenol (kp. 182°) + water.

Het geval vertoont veel overeenkomst met het vorige. Er is geen euzeoticum maar een azeotropisch mengsel bij 9 % phenol en kp. 99.8°.

Alle vloeistoffen van 5 % tot 50 % phenol leveren bij practisch 99.8° dit mengsel van 9 % als eerste destillaat.

Er is dus een uitgestrekt gebied van mengsels die dit constante destillaat opleveren, evenals in het vorige geval.

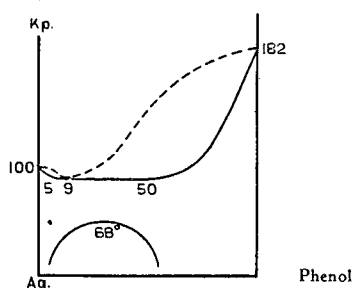


Fig. 3.

Het berekende euzeoticum (bij onderstelde onmengbaarheid) wijkt hier nog meer af.

Kp.	Berekend Euzeoticum	Bepaald azeotropisch mengsel
Phenol 182°	98.7° en 21.5 % Phenol	99.8° en 9% Phenol

Ila. Als andere uiterste onderstellen we dat de vluchtige stof zich met water zoo goed verdraagt dat die zich met water in alle verhoudingen homogeen mengt, maar overigens tegenover water totaal onverschillig is.

In de onderstelling, dat aan het gemeenschappelijke oppervlak de verdamping van elk der beide componenten ongestoord plaats vindt met de hem eigen dampspanning, maar naar evenredigheid van zijn molaire concentratie in de vloeistof, kan men de

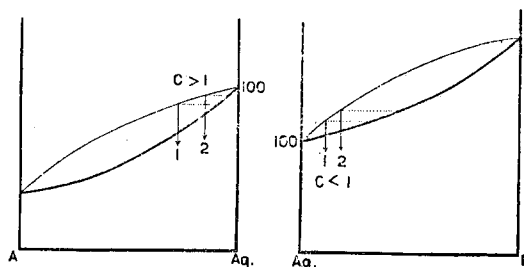


Fig. 4.

natuurlijke kookpuntslijn (vloeistoftak en damptak) berekenen en krijgt dan daarvoor een concave en een convexe curve.

Geval A: Wanneer een (verdunde) oplossing van een A-stof in water wordt onderworpen aan ongestoorde destillatie (zonder eenige dephlegmatie) zal de damp (en dus diens condensaat = destillaat) steeds rijker zijn aan A dan de vloeistof, waaruit die damp ontstond.

Noemen we *stoomgetal* de verhouding $\frac{\text{concentratie damp}}{\text{concentratie vloeistof}}$ dan is in dit geval A steeds $\text{stoomgetal} > 1$.

Naarmate de oplossing verdunder wordt (vergelijk condensaat 2 met 1) neemt het *stoomgetal* toe en nadert bij zeer verdunde oplossingen tot een limiet, die gegeven is door de tangenten van de hoeken die de raaklijnen aan vloeistoftak en damptrak maken in het eindpunt water bij 100°.

Deze limiet wordt bij zeer verdunde oplossingen voldoende benaderd om dit *stoomgetal* als stoomdestillatieconstante te kunnen gebruiken.

Geval B: Een betrekkelijk verdunde oplossing van een B-stof in water geeft een damp (destillaat), die armer is aan B, terwijl de vloeistof rijker wordt aan B. Hier is

$$\text{stoomgetal} < 1.$$

Naarmate de oplossing verdunder is (vergelijk condensaat 1 met 2) wordt het *stoomgetal* steeds kleiner en nadert bij zeer verdunde oplossingen tot een limiet, die gegeven is door de tangenten van de hoeken der raaklijnen in het eindpunt water bij 100°.

Deze limiet kan voor zeer verdunde oplossingen als stoomdestillatieconstante aanvaard worden, doch heeft dan meer beteekenis voor de stoomdestillatie bij constant volumen dan bij de gewone destillatie waar men er steeds verder van af raakt.

Van boven beschreven theoretische gevallen met strikt natuurlijke kooklijn zijn practisch geen voorbeelden.

De beide componenten, die volledig met elkaar mengbaar zijn, vertoonen in werkelijkheid nooit totale onverschilligheid, maar wel in meer of mindere mate onverdraagzaamheid of wel toeschietelijkheid (vasthoudendheid).

b. Gevallen van een weinig onverdraagzaamheid.

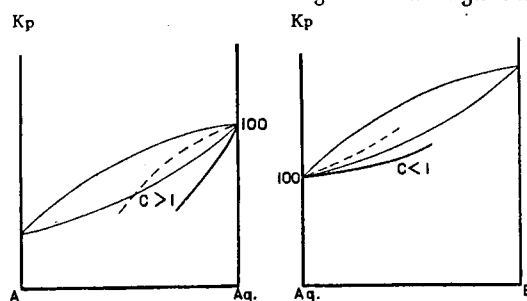


Fig. 5.

Voorb. A

alcohol methyl Kp 65
aethyl Kp 78

Voorb. B

azijnzuur Kp 118°

De werkelijke kookpuntslijn ligt lager dan de natuurlijke kookpuntslijn, doordat reeds eerder (bij lagere temperatuur) de dampdruk van 1 at bereikt wordt. Er is dus winst aan dampdruk.

Nog steeds is voor geval A $\text{stoomgetal} > 1$.
voor geval B $\text{stoomgetal} < 1$.

c. Geval met meer onverdraagzaamheid.

De winst aan dampdruk kan zoo groot worden, dat de kooklijn nog meer zakt en er een minimum in komt.

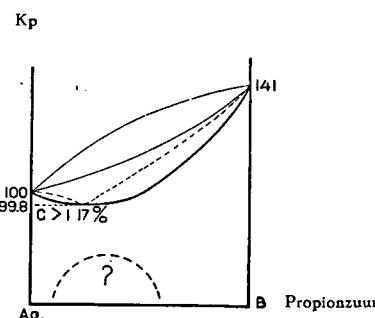


Fig. 6.

Bij A-stoffen is dit van weinig belang, daar het minimum dan dicht bij A komt (ook reeds bij aethyl-alcohol) en geen invloed heeft op de stoomdestillatie van verdunde waterige oplossingen.

Bij een B-stof (voorbeeld propionzuur, kp. 141°) heeft dit minimum grooten invloed op het verloop der stoomdestillatie van verdunde waterige oplossingen. Nu krijgen deze een *stoomgetal* > 1 ondanks het hoge kookpunt van B.

Ook hier zal dit *stoomgetal* > 1 in het algemeen grooter worden bij kleinere concentratie der waterige opl. en tot een limiet naderen $C > 1$. Voorb. propionzuur kp. 141°, azeotropisch mengsel bij —0.2 t/o van water en 17 % prop. zuur,

stoomdest. constante : 1.3.

In dit geval, dat geheel vergelijkbaar is met het geval water-phenol, kan men vermoeden dat er bij lagere temperatuur een verscholen ontmengingsgebied ligt.

Nu we hebben gezien *wanneer* we te doen hebben met een *stoomgetal* en *wanneer* dit benaderd constant is (voor verdunde waterige oplossingen), kunnen we daarmee gaan rekenen.

Daarvoor onderscheiden we twee gevallen als uitersten, nl.

I. het gefractioneerde destilleeren eener waterige oplossing, zooveel mogelijk zonder eenige dephlegmatie.

II. het destilleeren der waterige oplossing onder toevoer van zooveel stoom of water, dat het volumen der destilleerende oplossing daarbij constant blijft.

Ik kan hier alleen de uitkomst der berekening mededeelen en de grafische voorstelling daarvan nader toelichten.

We moeten bij de berekening uitgaan van de wet van Henry (1803) en aannemen dat gedurende de destillatie constant blijft de verhouding

$$\frac{\text{concentratie van den damp}}{\text{concentratie van de vloeistof}}$$

= C en dit is de *stoomdestillatieconstante*.

Bij integreren geldt dan voor

$$\text{Geval I} \dots\dots C = \frac{\log (1-y)}{\log (1-x)}$$

waarin x is de fractie der overgedestilleerde vloeistof en y de fractie der overgedestilleerde vluchtige stof.

$$\text{Geval II} \dots\dots C = \frac{\log (1-y)}{-Mz}$$

waarin y hetzelfde beteekent als bij I en z is de fractie (resp. het veelvoud) van het toegevoerde water (of stoom) betrokken op het volumen der destilleerende vloeistof als eenheid en $M' = \log e = 0.4343$.

Het geheele verloop der stoomdestillatie wordt dus gegeven door:

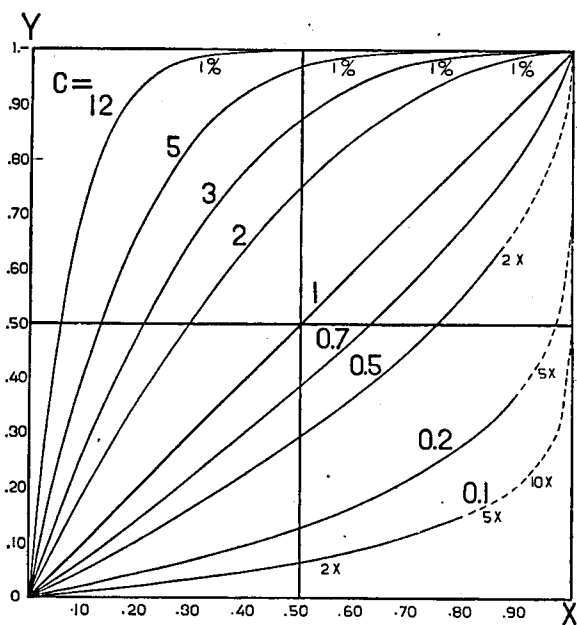
voor geval I $\log(1-y) = C \log(1-x)$,

op de assen y en x ;

voor geval II $\log(1-y) = -MCz$,

op de assen y en z .

Zie de grafische voorstellingen.



$$C = \frac{\log(1-Y)}{\log(1-X)}$$

Fig. 7.

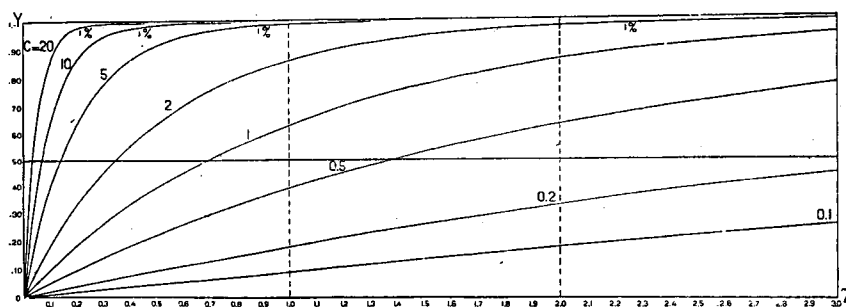


Fig. 8.

Men leest hieruit o.a.:

Geval I:

Hoe grooter de stoomdestillatieconstante, des te sneller komt de vluchtige stof in het destillaat.

Wanneer $C > 1$, is het allereerste destillaat het meest geconcentreerd, en de volgende nemen steeds af in sterkte. Dus ook de achterblijvende oplossing (destillatierest) wordt steeds slapper.

Wanneer $C < 1$, is het eerste destillaat het minst geconcentreerd, de volgende destillaten sterker en de achterblijvende oplossing wordt steeds geconcentreerder.

Wanneer men tot op de helft heeft gedestilleerd (zie de verticale middellijn) kan men bij gegeven C

aflezen (ook uitrekenen) hoeveel van de vluchtige stof er is overgegaan; d.i. de „halve destillatiewaarde”.

Wil men weten hoe ver men moet destilleeren, opdat juist de helft van de vluchtige stof is overgegaan (zie de horizontale middellijn), dan kan men bij gegeven C aflezen (ook uitrekenen) tot hoever men de destillatie moet voortzetten; d.i. het „halve-opbrengst-destillaat”.

Geval II.

Hoe grooter de stoomdestillatieconstante, des te sneller komt ook hier de vluchtige stof in het destillaat.

Er is hier evenwel geen contrast tusschen $C > 1$ en $C < 1$.

In ieder geval is het eerste destillaat het meest geconcentreerd en neemt daarna gaandeweg in sterkte af, terwijl de achterblijvende oplossing (destillatierest) ook steeds slapper wordt.

Wanneer men een volumen water (stoom) heeft toegevoerd gelijk aan het volumen der oplossing en dus een gelijk volumen is overgedestilleerd, dan kan men aflezen (zie de verticale lijn bij $Z = 1$) welk deel der vluchtige stof is overgegaan.

En weder wordt het „halve-opbrengst-destillaat” gevonden door dit af te lezen op de horizontale middellijn. Dit is altijd grooter dan bij geval I, maar bij een groote stoomdestillatieconstante maakt het weinig verschil.

Ik heb U nu de hoofdzaak verteld. Nu nog eenige bijzonderheden. 1. Bij organisch praeparatief werk gebruikt men stoomdestillatie dikwijls ter zuivering van stoffen met een beperkte oplosbaarheid in water. Het is dan van practisch belang een opbrengstcurve af te leiden in verband met de hoeveelheid stoom die men inblaast.

Ik neem als voorbeeld aniline, dat bij kamertempe-

$$C = \frac{\log(1-y)}{-Mz}$$

ratuur 3 %, bij kooktemperatuur 7 % oplosbaar is in water.

Zoolang men door een troebele vloeistof, waarin overmaat aniline is gesuspenderd, stoom blaast, zal het euzeoticum constant overdestilleeren met 1° kookpuntsverlaging en 20 % aniline + 80 % water.

Wanneer de kokende oplossing helder wordt, bevat deze nog 7 % aniline. Hoe lang is het nu nog de moeite waard om stoom door te blijven blazen? Het

stoomgetal is hier bijna 3 (nl. $\frac{20}{7}$).

De concentratie van het destillaat neemt nu af, uitgaande van 20 %, volgens een curve die gemakkelijk is af te leiden uit de stoomdestillatiecurve bij constant volumen, het

wordt nl. dezelfde op zijn kop, en dus, uitgezet op een horizontale Z-as, geeft dit de opbrengstcurve. Practisch zal men ophouden wanneer ook het destillaat helder is geworden, dus minder dan 3 % aniline bevat. De destilleerende oplossing is dan beneden 1 % en men weet dus wat men verliest.

Wanneer men 50 g aniline met 500 cm³ water bij constant volumen destilleert, bedraagt dan dit verlies $\frac{1}{20}$. Fig. 9 geeft de berekende (stippellijn) en de practisch bepaalde opbrengstcurven.

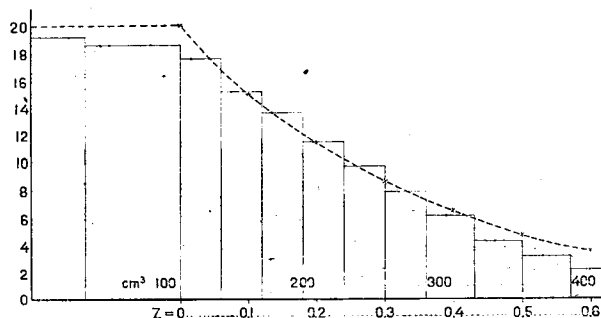


Fig. 9.

2. Het is dus van veel belang van de vluchtige, met stoom destilleerbare stoffen (in het algemeen met eigen kookpunt niet hoger dan 300°) het stoomgetal (voor verdunde oplossingen althans benaderd constant) te kennen.

Om deze constanten te bepalen analyseert men natuurlijk oplossing en destillaat, maar moeten aan de apparatuur bepaalde eischen gesteld worden, vooral mag bij het overdestilleeren geen partieele condensatie van den damp plaats vinden alvorens deze den koeler bereikt. Men dient ook met constante snelheid te destilleeren.

Ten slotte: 3. Het verloop der stoomdestillatie-constanten in homologe reeksen is eenigszins verrassend. Zoowel bij de reeks der vetzuren als bij die der eenwaardige alcoholen wordt met toenemend molecuulgewicht het kookpunt hoger en dus de dampspanning bij 100° kleiner en toch neemt het stoomgetal in die reeksen toe naar de hogere termen.

Vetzuren			Alcoholen		
	Kp.	C		Kp	C (limiet)
C ₁	101	0.37	C ₁	65	8
C ₂	118	0.65	C ₂	78	13
C ₃	141	1.3	C ₃	97	18
C ₄	164	2	C ₄	118	26
C ₅	186	3	C ₅	131	32
C ₆	205	4			
C ₈	239	9			
C ₁₀	268	22			

Discussie:

Prof. Holleman opende de discussie met de vraag: „Zijn de uitdrukkingen voor C empirisch of zijn zij theoretisch af te leiden”. Prof. Schoorl antwoordde: „De formules voor C zijn theoretisch afgeleid en blijken, empirisch geverifieerd, het werkelijke gedrag bij de stoomdestillatie weer te geven”.

Dr. G. Berger vraagt: „Is het juist over afstootende krachten te spreken bij een mengsel van azijnzuur en water?” Het antwoord luidde: „Ja, er werken aantrekkende krachten door de hydrophyle atoomgroepen van het molecule en afstootende krach-

ten door de hydrophobe atoomgroepen. Bij azijnzuur winnen de laatste (CH₃) het blijkbaar van de eerste (COOH) want er is winst aan dampdruk blijkens de verlaagde kookpuntscurve. Bij mierenzuur en zoutzuur winnen de laatste het en is er verlies aan dampdruk en een verhoogde kookpuntscurve.

Dr. J. van Alphen vraagt: „Als men een weinig vluchtige stof uit water in zoo groot mogelijke opbrengst wil winnen, biedt het dan voordeel het water in vacuo af te destilleeren? Antwoord: Dit is niet te voorspellen, dat hangt af van de verhouding der kooklijnen bij 1 atm en bij verlaagden dampdruk. Prof. Schoorl vermoedt dat men in vacuo sneller klaar komt, maar grooter verlies zal ontstaan door het wegzuigen van den damp.

Dr. A. J. Ultee vraagt: „Wanneer men niet met één enkele stof en water te maken heeft, doch met een mengsel van stoffen is dan theoretisch het verloop der stoomdestillatie aan te geven? Antwoord: Ducleaux heeft met mengsels van vetzuren gewerkt, volgens hem gedraagt elk der vetzuren zich bij stoomdestillatie alsof het alleen aanwezig was. Door de titratie van twee opeenvolgende fracties zou men 2 bekende vetzuren dan quantitatief kunnen bepalen. Voor 3 vetzuren zijn dan natuurlijk 3 titraties noodig. Ook Wiegner heeft hierover gewerkt.

Uit de discussie bleek de groote belangstelling, die de vergadering voor de stoomdestillatie had, die voor iederen organicus, zooals de voorzitter in zijn dankwoord zeide, dagelijks werk is en waarover theoretisch het laatste woord nog niet gesproken is, doch hij hoopte dat Prof. Schoorl ons nog meer opheldering zal geven.

541.134.3 : 541.136.2

DE BETEKENIS VAN DEN CONTACT-POTENTIALSPRONG METAAL—METAAL VOOR DE ELECTROMOTORISCHE KRACHT VAN GALVANISCHE ELEMENTEN

door

W. G. BURGERS.

Lijst van gebruikte symbolen, gerangschikt volgens de §, waarin zij voor het eerst voorkomen.

- § 2. A/A' combinatie: metaalelectrode A — oplossing van A-ionen met activiteit 1
Me/Me' hetzelfde voor een willekeurig metaal
Pt, H₂/H⁺ normaal-waterstofelectrode
o^e A normaal-potentiaal van metaal A, zooals gegeven door de electrochemische spanningsreeks
μ chemische potentiaal
μ_A „ „ van een A-ion in oplossing
μ_A „ „ van een „aatom” (= ion + electron) in metaal A
e elementaire lading
4. μ_i chemische potentiaal van een ion i in een phase I
η_i totale (chemische + elektrische) potentiaal van een ion i in een phase I
η^e elektrische potentiaal binnen een phase I t.o.v. een punt in het oneindige buiten de phase
Δφ_{I/II} inwendig- of galvanipotentiaalverschil tusschen de phasen I en II, d. i. het elektrisch potentiaalverschil tusschen twee punten binnen phase I resp. phase II, dus η^e—η^e

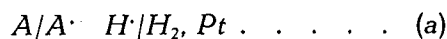
χ	electrische potentiaalsprong aan het vrije grensvlak van een phase tgv. van ladingsverschuivingen (bijv. oriëntatie van dipolen)
$\chi_{I/II}$	χ -potentiaalsprong aan de gemeenschappelijke grens van twee fasen I en II
§ 5. $\Delta\varphi_{A/A'}$	galvanipotentialverschil tusschen een metaal A en een oplossing van zijn ionen
$A^{\mu}A'$	chemische potentiaal van een A-ion in metaal A
$A^{\mu}\theta$	" " van een „vrij” electron in metaal A
$\mu\theta$	" " van een „vrij” electron in oplossing
§ 7. μ_{ox}	" " van een molecuul, atoom of ion, voorkomend aan de oxydeerende zijde der reactievergelijking
μ_{red}	als boven, echter voor een reduceerend molecuul, etc.
$\Delta\varphi_{Pt/redox}$	galvanipotentialverschil tusschen een platina-electrode en een redox-oplossing
ϕ°_{redox}	normaal-potentiaal van een redox-oplossing, zooals gegeven door de electrochemische spanningsreeks
§ 10. χ_I	χ -potentiaalsprong aan het vrije oppervlak van een phase I. [We hebben in dit artikel geschreven χ_I en niet χ (zooals bij Lange), omdat het hier een potentiaalsprong betreft, in afwijking van de uitdrukkingen φ en ψ , die potentiaalwaarden in bepaalde punten aangeven. Bij de uitdrukkingen voor $\Delta\varphi$ resp. $\Delta\psi$ staan de fasen-indices ook rechts beneden]
$-\alpha\theta$	uittree-arbeid van een electron
§ 11. I^{ψ}	electrische potentiaal in een punt onmiddellijk buiten het vrije oppervlak van een phase I
$\Delta\psi_{I/II}$	uitwendig of <i>voltapotentialverschil</i> tusschen de fasen I en II, d. i. het electrisch potentiaalverschil tusschen twee punten vlak buiten de vrije oppervlakken van phase I resp. phase II, dus $I^{\psi}-II^{\psi}$
§ 12. $\Delta\psi_{A/A'}$	voltapotentialverschil tusschen een metaal A en een oplossing van zijn ionen
§ 13. $-I^{\alpha}_i$	uittree-arbeid van een ion i uit een phase I
$-\alpha_{Me'}$	" van een ion Me' uit een oplossing
$-Me^{\alpha}Me'$	" van een ion Me' uit metaal Me
$-Me^{\alpha}\theta$	" van een electron uit metaal Me
S_{Me}	sublimatieenergie van een atoom van metaal Me
I_{Me}	ionisatieenergie van een atoom Me
W	absolute of ware hydratiwarmte van een ion
§ 14. $-\alpha_H$	uittree-arbeid van een waterstofion uit een oplossing
$-Pt. H_2^{\alpha}H$	uittree-arbeid van een waterstofion uit met waterstof verzadigd platina.

§ 1. *Inleiding. Doel van het artikel.* De omstandigheid, dat aan de contactplaats van twee verschillende metalen een potentiaalsprong optreedt en dat een dergelijk contact bij de meting der electromotorische kracht van een galvanisch element met twee verschillende metaalelectroden onvermijdelijk aanwezig is, doet de vraag opkomen, welk gedeelte der gemeten emk op rekening van dezen potentiaal-sprong moet gesteld worden en welke beteekenis in dit verband aan de spanningswaarden der metalen toekomt, die door de electrochemische spanningsreeks gegeven worden. Over deze kwestie is reeds verschillende malen geschreven en zij heeft tot uiteenloopende meningen aanleiding gegeven (zie bijv. Langmuir¹⁾, de Kay Thompson²⁾, Robin-

son en Hutchisson³⁾, Smits en Bijvoet⁴⁾). Vooral Lange en medewerkers hebben dit vraagstuk in een reeks van artikelen besproken (eenige belangrijke artikelen vindt men in ⁵⁾ ⁶⁾ ⁷⁾ ⁸⁾ ⁹⁾ ¹⁰⁾), terwijl het van andere zijde door Gurney (bijv. ¹¹⁾), Fowler¹²⁾, Scarpa (bijv. ¹³⁾) en ook anderen (men zie bijv. Makishima¹⁴⁾) behandeld is.

De betrekkelijke ingewikkeldheid van het vraagstuk, gepaard met het feit, dat, zooals in het volgende nader zal blijken, een beantwoording voor de „practische” electrochemie niet noodzakelijk is, zal wel de oorzaak zijn, dat het in vele leerboeken der electrochemie niet of slechts terloops wordt aangevoerd: dit is bijv. ook in nieuwere boeken als Eggert¹⁵⁾ en McInnes¹⁶⁾ het geval. In andere (McKenna¹⁷⁾ en Dole¹⁸⁾) wordt alleen een bepaalde beschouwingswijze (die van Gurney) nader besproken. In dit verband kan het misschien van interesse zijn, zonder iets principieel nieuws te geven, de kwestie, waarom het hier gaat, aan de hand van de genoemde en nog eenige andere artikelen nog eens uiteen te zetten.

§ 2. *Definitie der electrochemische normaalspanningen. Additiviteit van deze spanningen.* In hetgeen volgt zullen we eerst afzien van de vraag naar de oorzaak en de grootte der verschillende potentiaal-sprongen en ons algemeen afvragen, wat de reden is, dat de contactpotentiaalsprong metaal—metaal bij de bespreking der emk. van galvanische elementen buiten beschouwing kan blijven. Het antwoord kan dan zijn, dat deze gelegen is in de wijze, waarop de potentiaalsprong tusschen metaal en electrolyt in de electrochemische practijk wordt gedefinieerd. Stelt A/A' de combinatie „metaalelectrode A—oplossing van A-ionen met activiteit 1” voor, verder $Pt.H_2/H'$ de normaal-waterstofelectrode, dan verstaat men, zooals algemeen bekend, onder de normaal-potentiaal ϕ°_{EA} van het metaal A de emk. der cel



en rekent deze positief, indien de A-electrode de positieve pool der cel vormt. Bij stroomlevering heeft

³⁾ A. L. Robinson en E. Hutchisson, Trans. Electrochem. Soc. 63, 166 (1933).

⁴⁾ A. Smits en J. M. Bijvoet, Versl. Akad. Wetenschappen Amsterdam 27, 311 (1918).

⁵⁾ E. Lange en K. Nagel, Z. Elektrochem. 42, 51 (1936).

⁶⁾ H. Hammerschmid en E. Lange, Physik. Z. 32, 958 (1931).

⁷⁾ E. Lange en F. O. Koenig, Handb. d. Exper. Physik (Wien-Harms) Bd. 12 (2), 263 (1933).

⁸⁾ E. Lange en K. Nagel, Z. Elektrochem. 41, 575 (1935).

⁹⁾ O. Klein en E. Lange, Z. Elektrochem. 43, 570 (1937).

¹⁰⁾ O. Klein en E. Lange, Z. Elektrochem. 44, 562 (1938).

¹¹⁾ R. W. Gurney, Ions in Solution (Cambridge 1936), Hfdst. 16.

¹²⁾ R. H. Fowler, Trans. Faraday Soc. 28, 368 (1932).

¹³⁾ O. Scarpa, Atti Accad. Lincei Rend. 29, 441 (1939); Nuovo cimento 16, 281 (1939).

¹⁴⁾ S. Makishima, Z. Elektrochem. 41, 697 (1935).

¹⁵⁾ J. Eggert, Lehrbuch der physikalischen Chemie, Leipzig 1937.

¹⁶⁾ D. A. McInnes, The Principles of Electrochemistry, New York 1939.

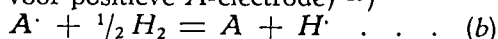
¹⁷⁾ N. A. McKenna, Theoretical Electrochemistry, London 1939.

¹⁸⁾ M. Dole, Principles of Experimental and Theoretical Electrochemistry, New York en London 1935.

¹⁾ I. Langmuir, Trans. Electrochem. Soc. 29, 125 (1916).

²⁾ M. de Kay Thompson, Trans. Electrochem. Soc. 63, 161 (1933).

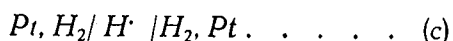
in een dergelijk element de volgende reactie plaats (naar rechts voor positieve A -electrode)¹⁹⁾



Zonder ons om het mechanisme dezer reactie te bekommeren, kunnen we de emk. der beschouwde cel gelijk stellen aan de vermindering der vrije energie, die bij doorgang van een electriciteitseenheid met de reactie gepaard gaat. Stellen we de chemische potentiaal per aequivalent der reactiedeelname voor door μ ²⁰⁾ en de electriciteitseenheid door e , dan wordt de emk. gegeven door

$$\text{emk. der cel } \{ A/A \cdot H/H_2, Pt \} = \varepsilon_A = \frac{\mu_A + \frac{1}{2} \mu_{H_2} - \mu_A - \mu_H}{e} \quad (1)$$

De zoo gedefinieerde normaal-potentiaal ε_A is dus een maat voor het oxydeermogen der combinatie $A/A \cdot$ ten opzichte van de combinatie $H_2/H \cdot$. Het is zonder meer duidelijk, dat in de zoo verkregen schaal van normaal-spanningen de normaal-waterstofelectrode zelf de waarde nul verkrijgt, immers, deze zou de emk. voorstellen van de cel



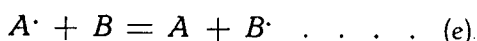
Beschouwen we nu twee verschillende metalen A en B . De electrochemische normaal-spanning van A werd gegeven door (1), die van B door de analoge uitdrukking

$$\varepsilon_B = \frac{\mu_B + \frac{1}{2} \mu_{H_2} - \mu_B - \mu_H}{e} \quad . \quad . \quad . \quad (2)$$

Bij schakeling tot een element



zal bij stroomdoorgang een reactie optreden, die we in het eenvoudigste geval kunnen voorstellen door



(naar rechts verloopend, indien A de positieve pool vormt) en de emk. van deze cel wordt, in overeenstemming met de reeds gegeven uitdrukkingen (1) en (2) gegeven door

$$\text{emk. der cel } \{ A/A \cdot \quad B/B \cdot \} = \frac{\mu_A + \mu_B - \mu_A - \mu_B}{e} \quad . \quad (3)$$

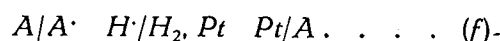
Dit is echter juist het verschil der beide normaal-potentiaalen, zooals deze door (1) en (2) gegeven worden. Wij zien dus, dat men de normaal-potentiaalwaarden der electrochemische spanningsreeks „additief” kan gebruiken, om de emk. van een element, dat uit twee verschillende electroden wordt opgebouwd,

¹⁹⁾ Gemakshalve denken we ons de waardigheid der metaal-ionen, tenzij bepaalde metalen genoemd worden, gelijk aan 1: dit vereenvoudigt de formules voor de emk. en voor de potentiaalsprongen, zonder aan de algemeenheid der gegeven beschouwingen storende afbreuk te doen.

²⁰⁾ In het algemeen wordt μ bij mengfasen geschreven voor $\mu^0 + kT \ln a$, waarin a de activiteit van het beschouwde ion (eventueel de fugaciteit van een gas) voorstelt, hetgeen de invoering der concentratie-(resp. druk-)afhankelijkheid in de formules mogelijk maakt. Wij beschouwen hier echter gevallen, waarin $a = 1$, en zullen dit ook steeds doen, omdat de concentratietermen ook in hetgeen later volgt voor onze beschouwingen geen principieele rol spelen. Dtg. is onze μ reeds identiek met μ^0 en laten wij den index ter vereenvoudiging der formules weg.

te berekenen. De vraag, uit welke potentiaalsprongen deze emk. is samengesteld en hoe het met de onderlinge grootte dezer sprongen staat, is hiervoor van geen belang.

§ 3. *Optreden van metaal—metaal potentiaalsprongen in de uitdrukking voor de emk. van een galvanische cel.* Geheel anders wordt het echter, indien men zich afvraagt, in hoeverre de besproken normaal-spanningen ook als maatgevend voor de grootte van den potentiaalsprong aan het grensvlak metaal-electrolytoplossing zelf kunnen worden beschouwd. Naar het ons voorkomt, geven de leerboeken der electrochemie veelal den indruk, dat de getallen der spanningsreeks op een voor allen gelijke additieve constante na, nl. de absolute waarde der normaal-waterstofelectrode, een maat zouden vormen voor de absolute grootte der desbetreffende potentiaalsprongen. Dit is echter geenszins het geval. Immers, bij de meting der emk. van een galvanische cel worden beide polen door een verbindingsdraad met den spanningsmeter verbonden en het spanningsverschil tusschen de beide uiteinden dezer draden bepaald. In de geheele keten treden dus, behalve de potentiaalsprongen aan de grenzen metaal-electrolyt en de diffusiepotentiaal tusschen beide electrolyten, in het algemeen tenminste twee metaalcontactpotentiaalsprongen op tusschen beide electroden en den verbindingsdraad. A priori is er geen reden een van deze potentiaalsprongen buiten beschouwing te laten (zie ook verderop § 6). Wat de laatstgenoemde potentiaalsprongen betreft, uit het feit, dat de potentiaalsprong tusschen twee metalen P en R even groot is bij direct contact als bij tusschenschakeling van een derde metaal Q ²¹⁾, volgt, dat we aan de algemeenheid niets te kort doen, indien we, naar het voorbeeld van Lange c.s., in een cel van het type (a) het platina der waterstofelectrode reeds in de „open” cel met een draad van metaal A verbonden denken, en onder de normaal-potentiaal van A verstaan de emk. tusschen de uiteinden der combinatie



Denken we ons de diffusiepotentiaal tusschen de beide electrolytoplossingen zoo goed mogelijk „weggewerkt”²²⁾, zoodat we deze zonder bezwaar kunnen weglaten, dan omvat de normaal-potentiaal toch tenminste de drie potentiaalsprongen aan de in (f) voorkomende fasengrensvlakken. We willen deze potentiaalsprongen nu nader beschouwen.

§ 4. *Inwendig- of galvanipotentiaalverschil tusschen twee fasen. Potentiaalsprong tgv. van ladingsverschuiving.* Wanneer men in de electrochemie over het potentiaalverschil tusschen twee aan elkaar grenzende fasen spreekt, bedoelt men daar normaal gesproken het potentiaalverschil mede, dat tusschen twee punten in het binnenste der beide fasen heerscht. De grootte van dit potentiaalverschil wordt vastgelegd door den eisch, dat de totale (chemische + elektrische) potentiaal van een aan beide fasen gemeenschappelijk „potentiaalbepalend

²¹⁾ Dit volgt uit het experimenteele feit, dat bij cyclische sluiting der metaalcombinatie $P/Q/R/P$ tusschen de beide uiteinden geen potentiaalverschil bestaat. Dit is weer een gevolg hiervan, dat het „potentiaalbepalend ion” voor alle metalen hetzelfde is, nl. het electron. Verg. noot ³²⁾.

²²⁾ Dit zullen we in het volgende steeds doen.

ion" in beide fasen even groot is. Deze grootheid wordt in de artikelen van L a n g e c.s. door η aangeduid en de genoemde betrekking luidt dus

$$\eta_i = \eta_{II} \quad (4)$$

waarin de index I resp. II op de fase, i op het beschouwde ion (eventueel electron) slaat. η is samengesteld uit de chemische potentiaal μ en het elektrische deel $e \cdot \varphi$ ²³⁾, waarin φ (notatie L a n g e c.s.²⁴⁾) de potentiaal in het binnenste der fase t.o.v. een punt in het „oneindige" buiten de fase voorstelt en e de elementaire lading (we denken ons het ion eenwaardig; zie noot 19)). Voor (4) kunnen we dus schrijven (wanneer het potentiaalbepalend ion positief is) -

$$\mu_i + e \cdot \varphi = \mu_{II} + e \cdot \varphi \quad (5)$$

of dus

$$\varphi - \varphi_{II} = \Delta\varphi_{I/II} = \frac{\mu_i - \mu_{II}}{e} \quad (6)$$

Het zoo gedefinieerde potentiaalverschil $\Delta\varphi_{I/II}$ stelt het potentiaalverschil tusschen het binnenste der beide fasen voor en is het z.g. „galvanipotentiaalverschil". In de electrochemische leerboeken vindt men veelal de voorstelling, dat dit potentiaalverschil tot stand komt door overgang van een aantal ionen der eene fase naar de andere, welke zich onder vorming van een dubbellaag hoofdzakelijk aan de fasengrens ophoopen (voor een deel ook aan het vrije oppervlak der fasen; vgl. 26a); 26b)). Daarnaast zal echter volgens L a n g e (bijv. 7)) in het algemeen nog een potentiaalverschil tengevolge van ladingsverschuivingen op kunnen treden, bijv. in de electrolytphase als gevolg van een oriëntatie van watermoleculen of van bepaalde ionen (zie bijv. de schematische voorstelling in 27)); ook zijn polarisatie-effecten in de oppervlaktelaag der vaste fase denkbaar (vgl. 28) 29) 30) en 78)). De potentiaalsprong tgv. van een dergelijk effect noemt L a n g e algemeen χ

23) Volgens Guggenheim²⁵⁾ zou een dergelijke splitting der totale potentiaal fysisch zinloos zijn. Zie hierbij L a n g e - K o e n i g⁷⁾, p. 270.

24) Bij het refereeren der hier beschouwde kwesties ondervindt men veel moeite door de omstandigheid, dat de door verschillende auteurs gebruikte nomenclatuur voor de hier een rol spelende begrippen niet dezelfde is. Het gebruik der letter φ voor de inwendige potentiaal van een fase is verwarrend, omdat men veelal gewend is met φ de elektrische uittree-arbeid van een electron uit een metaal aan te geven. Bij L a n g e wordt, zooals we later (§ 10, § 13) zullen zien, de uittree-arbeid van een geladen deeltje algemeen met $-\alpha$ aangeduid en door een index aangegeven, of deze op een ion dan wel op een electron slaat. Ook het gebruik van η voor de totale electrochemische potentiaal is niet algemeen. Door Guggenheim²⁵⁾ wordt juist deze grootheid door $\bar{\mu}$ aangegeven (bij Fowler en Guggenheim²⁶⁾ door μ). — Wij hebben in dit artikel wel de letters van L a n g e in hoofdzaak aangehouden, zijn formuleering door het weglaten van indices soms echter vereenvoudigd, wanneer dit zonder aan de duidelijkheid te kort te doen mogelijk leek.

25) E. A. Guggenheim, J. Phys. Chem. 33, 842 (1929).

26) R. H. Fowler en E. A. Guggenheim, Statistical Thermodynamics (Cambridge 1939), p. 486.

26a) M. Andauer en E. Lange, Z. physik. Chem. A 156, 254 (1931).

26b) E. J. W. Verwey, Hydrophobic Colloids Symposium (1937), 63—64; Chem. Weekblad 35, 70 (1938).

27) E. Lange en K. P. Miščenko, Z. physik. Chem. A 149, 1 (1930), (fig. 2 en 6).

28) E. J. W. Verwey, Chem. Weekblad 33, 414 (1936).

29) E. J. W. Verwey, Chem. Weekblad 37, 530 (1940).

30) E. J. W. Verwey, Rec. trav. chim. (1942).

en men kan dit gedeelte van den totalen potentiaalsprong aan de grenslaag der fasen I en II in analogie met de door L a n g e gebruikte nomenclatuur $\chi_{I/II}$ noemen (V e r w e y³⁰⁾).

§ 5. *Electrochemische normaalspanning als „som" van een aantal galvanipotentiaalsprongen.* Het galvanipotentiaalverschil aan de grens A/A' wordt dus gegeven door

$$\Delta\varphi_{A/A'} = \frac{\mu_{A'} - \mu_A}{e} \quad (7)$$

waarin $\mu_{A'}$ en μ_A de chemische potentialen der metaalionen A' in de oplossing resp. het metaal voorstellen.

Voor den potentiaalsprong der normaal-waterstof-electrode beschouwen we het electron als het „potentiaalbepalend ion"³¹⁾: immers de reactie $\frac{1}{2}H_2 \rightleftharpoons H \cdot$ gaat hierbij met opneming resp. afgifte van het electron door het platina gepaard. In analogie met (7) kunnen we formeel schrijven

$$\Delta\varphi_{Pt, H_2/H \cdot} = \frac{p_t \mu_\theta - \mu_{H \cdot}}{e} \quad (8)$$

waarin $p_t \mu_\theta$ de thermodynamische potentiaal der electronen in het platina voorstelt (vgl. noot 32)) en μ_θ die der „vrije electronen" in de oplossing. In verband met de reactie



kunnen we μ_θ vervangen door

$$\mu_\theta = \frac{1}{2} \mu_{H_2} - \mu_{H \cdot} \quad (9)$$

en uitdrukking (8) voor den potentiaalsprong der normaal-waterstof-electrode gaat over in

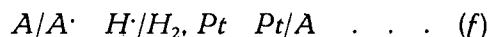
$$\Delta\varphi_{Pt, H_2/H \cdot} = \frac{p_t \mu_\theta + \mu_{H \cdot} - \frac{1}{2} \mu_{H_2}}{e} \quad (10)$$

Tenslotte treedt het electron ook bij den potentiaalsprong tusschen de beide metalen platina en A als „potentiaalbepalend ion" op, zoodat we voor dezen potentiaalsprong schrijven kunnen

$$\Delta\varphi_{Pt/A} = \frac{p_t \mu_\theta - \mu_A}{e} \quad (11)$$

waarin $p_t \mu_\theta$ resp. μ_A weer de chemische potentialen der electronen in beide metalen voorstellen³²⁾.

Voor de totale emk. van de cel



dat is dus voor de electrochemische normaalspanning $_{oeA}$ van metaal A , kunnen we dus schrijven (7) — (10) + (11), dat is

31) We zouden even goed het proton als zoodanig kunnen beschouwen; verg. noot 79).

32) Bedoeld zijn hier de „vrije electronen" met de grootste kinetische energie. Uit betrekking (11), welke zelf uit de gelijkstelling der totale potentiaal η voor deze electronen in beide metalen volgt, volgt onmiddellijk de in § 3 gebruikte additiviteitswet der metaalcontactpotentiaalsprongen: in de metaalcombinatie $P/Q/R$ is η voor de beschouwde electronen in alle drie metalen gelijk en hieruit kan men gemakkelijk met behulp van (11) afleiden, dat de som der galvanipotentiaalverschillen $\Delta\varphi_{P/Q}$ en $\Delta\varphi_{Q/R}$ gelijk is aan het overeenkomstige potentiaalverschil $\Delta\varphi_{P/R}$ bij direct contact tusschen P en R . Feitelijk berust de wet dus op de gelijkheid van het „potentiaalbepalend ion" (nl. het electron) in alle metalen. Zie ook noot 52) in § 10.

$$e\epsilon_A = \frac{(\mu_{A^-} - \mu_A) - (p_t \mu_\Theta + \mu_{H^-} - \frac{1}{2} \mu_{H_2}) + (p_t \mu_\Theta - \mu_\Theta)}{e} \quad (12)$$

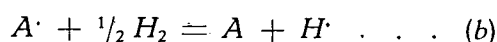
Schrijven we

$${}_A\mu_{A^-} + {}_A\mu_\Theta = \mu_A \quad (13)$$

waarin μ_A de chemische potentiaal van een „atoom“ (= ion + electron) A in het metaal voorstelt, dan kunnen we (12) vereenvoudigen tot

$$e\epsilon_A = \frac{\mu_{A^-} + \frac{1}{2} \mu_{H_2} - \mu_A - \mu_{H^-}}{e} \quad (14)$$

Deze uitdrukking is identiek met (1): in den teller staat weer de verandering in vrije energie, die bij de reactie



optreedt en dit was juist, hetgeen we op grond der in het begin van dit artikel gegeven algemeene thermodynamische beschouwingen, waarbij ons de zetel der afzonderlijke potentiaalsprongen onverschillig liet, verwachtten.

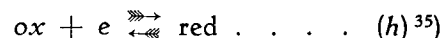
§ 6. *Verband tusschen electrochemische normaal-spanning en den potentiaalsprong aan de grens metaal/ionenoplossing.* Bij de nu gegeven afleiding komt echter in formule (12) goed tot uitdrukking, dat de normaal-spanningswaarden, zooals deze door de electrochemische spanningsreeks gegeven worden, tenminste drie potentiaalsprongen omvatten, nl. de sprong aan de grens metaal/electrolyt, de potentiaalsprong der normaal-waterstofelectrode en de contactpotentiaalsprong platina/metaal³³⁾. Het is goed te beseffen, dat, ook indien we den eigenlijken potentiaalsprong der normaal-waterstofelectrode gelijk nul stelden, de waarden der electrochemische spanningsreeks nog steeds naast den potentiaalsprong metaal/electrolyt den contactpotentiaalsprong platina-metaal bevatten: vooral S m i t s en B i j v o e t⁴⁾ en kort geleden S c a r p a¹³⁾ hebben hierop de aandacht gevestigd. Zou men echter de metalen willen rangschikken volgens hun electropositief of electronegatief karakter, beoordeeld naar de grootte van den potentiaalsprong metaal/electrolyt zonder meer, dan moeten de getallen der electrochemische spanningsreeks dus met de absolute waarde der normaal-waterstofelectrode vermeerderd en met den galvancontactpotentiaalsprong tusschen platina en ieder der metalen in kwestie verminderd worden. Men kan dus een reeks spanningswaarden verwachten, die van de normale spanningsreeks geheel afwijkt. Wij komen hierop in § 12 terug. Hier zij er alleen op gewezen, dat uit een dergelijke spanningsreeks, ofschoon zij mogelijkerwijze de werkelijke waarden der potentiaalsprongen beter benadert, niet onmiddellijk door het opmaken van verschillen het electropositieve karakter van een metaal ten opzichte van een ander, waarmee het een galvanisch element vormt, kan worden afgelezen. Voor de emk. van een dergelijk element moet bij het verschil der spanningswaarden uit deze reeks de potentiaalsprong aan het contact der beide metalen wel degelijk worden opgeteld. Immers geldt voor een cel, opgebouwd uit de combinaties A/A^- en B/B^- .

$$\text{emk. der cel } \{A/A^- \quad B/B^-\} = \Delta\varphi_{A/A^-} - \Delta\varphi_{B/B^-} + \Delta\varphi_{B/A^-} \quad (15)$$

Voor de „practische electrochemie” is een dergelijke reeks daarom minder geschikt³⁴⁾.

De opvatting, dat de potentiaalsprong aan de metaal-metaal contactplaats voor de reactie (e) (zie § 2), die zich aan de elektroden van het element afspeelt, geen betekenis heeft, omdat aan deze contactplaats geen stofomzetting optreedt (slechts electronen gaan aan dit grensvlak van de eene phase in de andere over), is, zooals in het bijzonder door L a n g e en N a g e l⁵⁾ 8) en door G u r n e y¹¹⁾ (zie ook F o w l e r¹²⁾, verder M c K e n n a¹⁷⁾, p. 267; D o l e¹⁸⁾, p. 511) naar voren is gebracht, als onjuist te beschouwen. De vrije energie-vermindering der reactie (e) wordt tot stand gebracht door zich gelijktijdig aan alle drie phasengrenzen A/A^- , B/B^- en B/A afspelende processen (verg. de samenstelling van formule (12) uit (7), (10) en (11). Het verschil in vrije energie der electronen in beide metalen kan men misschien met evenveel recht juist als de uiteindelijke oorzaak beschouwen, dat het evenwicht tusschen de elektroden en de electrolytoplossingen bij de sluiting van het metaal—metaal contact verstoord wordt en de chemische reactie, die zich aan de elektroden af moet spelen, door transport van electronen van de negatieve naar de positieve pool mogelijk wordt gemaakt.

§ 7. *Potentiaalsprong tusschen een onaantastbare electrode en een redox-oplossing.* We willen dit gedeelte afsluiten met een korte beschouwing van den potentiaalsprong tusschen een onaantastbare electrode en een redox-oplossing. Nemen we als onaantastbaar metaal platina, dan wordt de absolute waarde van den potentiaalsprong naar analogie van formule (10) voor de normaal-waterstofelectrode t.o.v. een oplossing, waarin de reactie



kan plaats vinden, gegeven door

$$\Delta\varphi_{Pt/redox} = \frac{p_t \mu_\Theta + \mu_{ox} - \mu_{red}}{e} \quad (20)$$

Voor dezelfde oplossing bij gebruik van bijv. goud als onaantastbare electrode zouden we vinden

³⁴⁾ In aansluiting hierop kan men ook zeggen, dat de contactpotentiaal tusschen de elektroden van een galvanische cel bij gebruik der gewone normaal-spanningswaarden daarom niet meer afzonderlijk in rekening gebracht behoeft te worden, omdat deze als het ware reeds in de waarden der electrochemische spanningsreeks „verwerkt” zijn. Immers, schrijven we

$$e\epsilon_A = \Delta\varphi_{A/A^-} - \Delta\varphi_{Pt, H_2/H^-} + \Delta\varphi_{Pt/A} \quad (16)$$

resp.

$$e\epsilon_B = \Delta\varphi_{B/B^-} - \Delta\varphi_{Pt, H_2/H^-} + \Delta\varphi_{Pt/B} \quad (17),$$

dan volgt uit (16)—(17)

$$e\epsilon_A - e\epsilon_B = \Delta\varphi_{A/A^-} - \Delta\varphi_{B/B^-} + \Delta\varphi_{Pt/A} - \Delta\varphi_{Pt/B} \quad (18),$$

hetgeen, rekening houdend met de „additiviteit” der metaalcon-tactpotentiaalsprongen (zie noot ³²⁾) gelijkwaardig is met

$$e\epsilon_A - e\epsilon_B = \Delta\varphi_{A/A^-} - \Delta\varphi_{B/B^-} + \Delta\varphi_{B/A} \quad (19)$$

En hierin stelt het rechterlid juist de emk. der cel $\{A/A^- \quad B/B^-\}$ volgens (15) voor.

³⁵⁾ In het algemeen zullen de uitdrukkingen ox resp. red een aantal stoffen (ionen) met verschillende coëfficiënten omvatten en de overeenkomende reactie met overgang van meer electronen gepaard gaan; eenvoudigheidshalve beschouwen we ook hier weer het minst gecompliceerde geval.

³³⁾ Feitelijk (zie S c a r p a¹³⁾) het contactpotentiaalverschil tusschen platina, verzadigd met waterstof bij 1 atmosfeer, en metaal A .

$$\Delta\varphi_{\text{Au/redox}} = \frac{\mu_{\text{Au}}\theta + \mu_{\text{ox}} - \mu_{\text{red}}}{e} \quad (21)$$

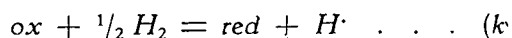
Deze beide potentiaalsprongen zijn dus in het algemeen verschillend. Het verschil is, zooals aftrekking van (20) en (21) leert, gelijk aan het verschil der chemische potentialen der vrije electronen in de als electroden gebruikte metalen platina en goud. Aan gezien dit laatste verschil volgens formule (11) ook de grootte van den galvanipotentialensprong tusschen deze metalen geeft, is de emk. der keten

$$Pt/\text{redox oplossing}/\text{Au} \quad \text{Au}/Pt \quad (i)$$

juist nul, zooals men ook zal verwachten. Gurney¹¹⁾ heeft dit punt nog eens afzonderlijk besproken. In de gewone electrochemische spanningsreeks komt de normaal-spanning van een bepaalde redoxoplossing dan ook slechts met één waarde voor, waarbij het te gebruiken onaantastbare electrodemetaal van geen belang is. Dit is ook duidelijk, want deze waarde wordt uit (20) verkregen, door hiervan de absolute waarde (10) der normaal-waterstofelectrode af te trekken (zie ook § 6), uit (21) echter, door bovendien de contactpotential Pt/Au, gegeven door een betrekking van het type (11), er bij op te tellen. In beide gevallen wordt dezelfde uitkomst verkregen, nl.

$$e_{\text{redox}} = \frac{\mu_{\text{ox}} - \mu_{\text{red}} - \mu_{\text{H}^+} + \frac{1}{2} \mu_{\text{H}_2}}{e} \quad (22)$$

welke weer aan de μ -verandering bij de reactie



beantwoordt en welke onafhankelijk is van het als onaantastbare electrode gebruikte metaal³⁶⁾.

§ 8. *Onmogelijkheid der directe meting van een enkelen galvanipotentialensprong.* In het vorige hebben we de verschillende potentiaalsprongen, die tezamen de emk. van een galvanisch element opbouwen, van een algemeen gezichtspunt uit beschouwd. Vraagt men nu naar de absolute grootte der afzonderlijke sprongen, dan staat het hiermee zoo, dat het niet mogelijk blijkt de galvanipotentialensprong aan één phasengrens direct te meten of te berekenen. Zooals bekend mag worden verondersteld, heeft men dit wel trachten te doen met behulp van een galvanische cel met twee kwikelectroden (waarbij dus geen potentiaal-sprong metaal/metaal optreedt), waarvan de eene electrode gevormd werd door bijv. een druppelende of een capillaire electrode in zoodanigen toestand, dat de lading van het kwikoppervlak nul was (zie bijv. ³⁷⁾), waar ook verdere literatuur vermeld wordt). Men ging hierbij uit van de opvatting, dat een dergelijke electrode als „nulelectrode” te beschouwen was, dwz. als een electrode, die t.o.v. de bijbehorende electrolytoplossing geen potentiaalverschil vertoonde: in een zoodanig geval is de gemeten emk., indien men afziet van de diffusiepotentialen tusschen beide electrolyten, een onmiddellijke maat voor den potentiaalsprong aan de andere electrode. Bij deze en

andere proeven is echter, zooals vooral door Frumkin³⁸⁾ naar voren is gebracht en door Verwey²⁹⁾ nog onlangs in dit tijdschrift is uiteengezet, alleen de elektrische dubbellaag aan het grensvlak der „nulelectrode” verdwenen en dus het gedeelte der totale galvanipotentialensprong, dat van „vrije ladingen” afkomstig is, nul. Het gedeelte, dat toegeschreven moet worden aan ladingsverschuivingen (γ ; zie § 4) is echter in het algemeen nog aanwezig en zijn grootte is onbekend³⁹⁾. Deze onbekende γ -sprong maakt dus deel uit der gemeten emk. der boven besproken cel, zoodat deze niet met den potentiaalsprong aan de andere electrode gelijkgesteld mag worden.

Evenmin als aan de grens metaal-electrolytoplossing is de galvanipotentialensprong aan de grens van twee metalen voor directe meting toegankelijk (verg. noot ⁶⁰⁾ in § 11).

§ 9. *Meting van het uitwendige of voltapotentiaalverschil tusschen twee fasen.* Terwijl men dus het potentiaalverschil tusschen twee punten „binnen” twee met elkaar contact makende fasen niet direct kan meten, is dit wel het geval voor het potentiaalverschil tusschen twee punten vlak buiten de vrije oppervlakken der beide fasen. Het bestaan van een dergelijk „uitwendig” potentiaalverschil in de ruimte tusschen twee metalen platen is door Volta het eerst aangetoond en wordt naar hem met den naam *voltapotentialverschil* betiteld. Men kan dit potentiaalverschil o.a. meten met behulp van een door Kelvin aangegeven methode (zie bijv. ⁷⁾ ⁴⁰⁾, waar ook literatuur over andere dan de hier besproken methodes); hierbij worden de twee metaalplaten met elkaar in contact gebracht, terwijl hun onderlinge afstand gering is en daarna wordt, na verbreking van het contact, de afstand vergroot. De hiermee gepaard gaande capaciteitsvermindering der door de platen en de ertusschen gelegen luchtlaag gevormden condensator geeft aanleiding tot een vergroot spanningsverschil, dat onder inachtneming van geschikte voorzorgen met een gevoeligen electrometer gemeten kan worden. Een geheel andere methode voor de meting van het uitwendige potentiaalverschil tusschen twee met elkaar in evenwicht zijnde fasen berust op het gebruik van een radioactieve sonde, bijv. een met polonium bedekt blikje, dat met den naald van een electrometer verbonden is en achtereenvolgens boven het oppervlak der beide fasen gebracht wordt. Bij deze methode wordt de lucht in de omgeving van de sonde door de α -straling van het polonium geleidend gemaakt, zoodat deze achtereenvolgens de potentiaal aan het vrije oppervlak van ieder der fasen aanneemt. Op deze wijze hebben Andauer en Lange⁴¹⁾ en Klein en Lange⁹⁾ voltapotentiaalverschillen tusschen zilver, koper en kwik eenerzijds en oplossingen van hun ionen anderzijds gemeten, terwijl laatstgenoemde onderzoekers⁴²⁾ uit dergelijke metingen (zie noot ⁶³⁾ in § 12) het uit-

³⁸⁾ A. Frumkin, *Ergeb. exakt. Naturw.* 7, 235, 271 (1928).

³⁹⁾ Zie echter § 13.

⁴⁰⁾ G. Borelius, *Handb. d. Metallphysik* (Leipzig 1935), Bd. I, 1, p. 451.

⁴¹⁾ M. Andauer en E. Lange, *Z. physik. Chem.* A 166, 219 (1933).

⁴²⁾ O. Klein en E. Lange, *Z. Elektrochem.* 44, 542 (1938).

³⁶⁾ Ook indien de in noot ³³⁾ genoemde complicatie in rekening wordt gebracht, blijft deze uitkomst juist, zooals men gemakkelijk kan afleiden.

³⁷⁾ P. Dingemans, *Electrochemie naar het Collegedictaat van Prof. Dr. W. Reinders* (Waltman, Delft 1932), p. 61—63.

wendige potentiaalverschil tusschen kwik en een groot aantal andere metalen konden bepalen ⁴³⁾).

§ 10. *Nadere beschouwing van den potentiaalsprong aan het vrije oppervlak eener phase. Invloed op het voltapotentiaalverschil.* De zoo gemeten uitwendige contactpotentiaalverschillen, zoowel tusschen twee metalen ⁴⁷⁾ als tusschen een metaal en een oplossing zijner ionen, zijn van de orde van grootte van bijv. eenige tienden tot eenige volts. De nauwkeurigheid en reproduceerbaarheid der verschillende uitkomsten is in het algemeen niet zeer groot. Hoewel dit bij de moeilijkheid der metingen niet erg behoeft te verwonderen, moet de voornaamste oorzaak hiervan waarschijnlijk elders gezocht worden. Het voltapotentiaalverschil is het gevolg van de aanwezigheid van „vrije ladingen” aan het oppervlak der fasen. Deze hebben zich daar opgehoopt, toen het contact tusschen de fasen tot stand kwam, tegelijk met de vorming der dubbellaag aan de grens der beide fasen (verg. het in § 4 gezegde). Aan het fasenoppervlak zullen echter ook ladingsverschuivingen kunnen optreden, evenals dit aan het grensvlak der fasen het geval kon zijn. Althans kan men zich aan het oppervlak eener waterige electrolytoplossing gemakkelijk een oriëntatie van waterdipolen voorstellen, die hier tot een potentiaalsprong van het type van den in § 4 besproken χ -potentiaalsprong aan de grens metaal/ionenoplossing aanleiding geeft en die we in aansluiting met de daar gebruikte nomenclatuur met χ_I resp. χ_{II} zullen aanduiden, afhankelijk van de phase waarop hij betrekking heeft. Een directe meting dezer χ -sprongen is evenmin mogelijk als bij den galvanipotentiaalsprong. Echter geeft een berekening van Verwey ²⁹⁾ ³⁰⁾ (waarop wij in § 13 terugkomen) voor χ aan het vrije oppervlak van water ⁴⁸⁾ een waarde van ongeveer $-\frac{1}{2}$ volt (d.w.z., de watermoleculen zijn in de oppervlakte zoodanig georiënteerd, dat een overmaat der moleculen met de positieve zijde naar buiten is gericht). De onzekerheid in deze uitkomst bedraagt volgens Verwey eenige tienden

volt. Onafhankelijk hiervan is het in ieder geval duidelijk, dat de grootte van χ sterk zal afhangen van de „schoonheid” van het wateroppervlak: de aanwezigheid van een film van dipoolstoffen, bijv. van een vetzuur, zal zijn waarde sterk kunnen beïnvloeden (verg. noot ⁴³⁾).

In hoeverre ook aan het oppervlak van een „schoon” metaal een potentiaalsprong χ , die het gevolg is van ladingsverschuivingen in den zin van Lange's opvatting, aangenomen moet worden, lijkt ons veel moeilijker te zeggen. Men zou hier (vgl. Verwey ²⁹⁾) aan een verschuiving van de electronen t.o.v. de metaalionen in de buurt van het oppervlak moeten denken. Berekeningen, die tot een schatting van een dergelijken potentiaalsprong kunnen voeren, zijn ons niet bekend ⁴⁹⁾. Anders staat het echter met de metaaloppervlakken, welke niet „schoon” zijn en waaraan vreemde stoffen geadsorbeerd zijn. Uit de verandering der electronen-uittreearbeid (bij Lange c.s. aangeduid door $-\alpha_\theta$: zie noot ²⁴⁾), die hier dikwijls mee gepaard gaat, kan dan tot de aanwezigheid van een χ -potentiaalsprong (eventueel van een verandering van een reeds bestaanden potentiaalsprong met dit karakter) van eenige volts besloten worden. De electronen-uittreearbeid van wolfram kan bijv. door bedekking met caesium van ongeveer 4.5 tot 1.4 volt verminderd worden, door bedekking met zuurstof tot 9.2 volt verhoogd worden (zie de Boer ⁵⁰⁾). Men moet zich hierbij voorstellen (verg. ⁵⁰⁾; ook Teves ⁵¹⁾), dat beide atoomsoorten althans ten deele als ionen geadsorbeerd worden, het electropositieve caesium als positief ion onder afgifte van een electron aan het metaal, de zuurstof als negatief ion onder opneming van electronen. Als gevolg der hiermede gepaard gaande ladingsverschuiving ontstaat aan het metaaloppervlak een dubbellaag met de positieve resp. de negatieve lading naar buiten en deze dubbellaag stelt een negatieven resp. positieven χ -potentiaalsprong (als steeds gerekend van het potentiaalnulpunt in het „oneindige” buiten de phase) in den zin als hier besproken voor ⁵²⁾.

⁴⁹⁾ Zie echter de noten ⁵²⁾ en ⁶⁰⁾.

⁵⁰⁾ J. H. de Boer, *Electron Emission and Adsorption Phenomena* (Cambridge 1935), Hfdst. III, IV, VI.

⁵¹⁾ M. C. Teves, *Philips tech. Tijdschr.* 2, 13 (1937).

⁵²⁾ Bij het bovenstaande moge het volgende in herinnering gebracht worden. Volgens de moderne metaaltheorie (zie bijv. de samenvattingen van Niessen ⁵³⁾, de Laer Kronig ⁵⁴⁾) bevinden de „vrije” electronen van een metaal zich in een „potentiaalkuil”, welke zij t.g.v. het Pauli-verbod tot op zekere hoogte opvullen (afgezien van de „verboden” zones, welke leeg blijven). De potentiaalsprong aan den wand van den kuil is een gevolg van het feit, dat een electron, dat uit het metaal gehaald wordt, het achterblijvende metaal als het ware polariseert en dtg. een terugtrekkende kracht (deze omvat de beeldkracht) ondervindt. Er is dus een zekere arbeid-noodig om een electron uit het metaal te verwijderen. Deze arbeid is vanzelfsprekend het kleinst voor de „bovenste” electronen in den kuil, dat zijn diegenen, die de grootste kinetische energie bezitten en die als „potentiaal-bepalende ionen” bij het contact van twee verschillende metalen het tot stand komen van een contactpotentiaalverschil teweegbrengen: verg. noot ³²⁾; verder Gurney ⁵⁵⁾, Prins ⁵⁶⁾ en ook § 13.

De potentiaalsprong aan den wand van den kuil is zonder meer echter niet het gevolg van aan het metaaloppervlak bestaande ladingsverschuivingen en dus niet als een χ -potentiaalsprong in den zin als boven bedoeld op te vatten. De berekening van dezen potentiaalsprong uit de breking van snelle electronen aan de grens metaal/vacuum, welke waarden van de orde van 10 volt geeft (zie ⁵⁴⁾, p. 76; ^{56a)}, p. 392) kan naar onze meening dan ook niet

⁴³⁾ Potentiaalmetingen, waarbij de lucht boven een phase geleidend wordt gemaakt, bijv. met behulp van een radioactieve sonde, zijn, ten deele reeds veel vroeger, uitgevoerd door verschillende onderzoekers (Guyot, Frumkin, Schulman en Rideal, de Haas e.a.) voor het meten van potentiaalveranderingen aan het oppervlak van een vloeibare phase tgv. van toevoegingen van electrolyten of het aanbrengen van een film van bijv. vetzuur, olie, en andere stoffen op het oppervlak der vloeistof: men zie bijv. ⁴⁴⁾, ⁴⁵⁾, ⁴⁶⁾.

⁴⁴⁾ A. Frumkin, *Kolloid-Z.* 35, 340 (1924); *Z. physik. Chem.* 116, 485 (1925).

⁴⁵⁾ J. H. Schulman en E. K. Rideal, *Proc. Roy. Soc. A* 130, 259, 270, 284 (1931). *Kolloid-Z.* 61, 177, 218 (1932).

⁴⁶⁾ J. J. de Haas, *Dissertatie Delft* 1935.

⁴⁷⁾ Bij metalen kan het voltapotentiaalverschil ook bepaald worden als het verschil hunner electronen-uittree-arbeiden: zie § 13.

⁴⁸⁾ Feitelijk voeren de berekeningen tot de χ -waarde aan de oppervlakte van een oplossing van een zout in water. Uit de in § 9 genoemde metingen van Andauer, Klein en Lange van het voltapotentiaalverschil tusschen zilver resp. kwik en oplossingen hunner ionen blijkt echter, dat de concentratieafhankelijkheid van dit potentiaalverschil tot concentraties van 0.1 n dezelfde is als men op grond der concentratieafhankelijkheid der chemische potentiaal μ (zie noot ²⁰⁾) voor het galvanipotentiaalverschil moet verwachten. In verband met de door formule (24) in § 11 te geven samenhang tusschen galvani- en voltapotentiaalverschil kan hieruit tot de concentratie-onafhankelijkheid van χ in dit gebied besloten worden, zoodat de χ -waarde voor een verdunde ionenoplossing met die van zuiver water practisch samen moet vallen: zie ⁹⁾ en ⁴¹⁾.

Tenslotte zij nog vermeld, dat Verwey³⁰⁾ (zie ook noot ⁷⁸⁾) voor een zout als AgJ uit experimentele gegevens over de ionenemissie van het vaste zout afleidt, dat de uittree-arbeid voor het negatieve ion eenige volts groter is dan voor het positieve ion. Dit wijst op de aanwezigheid van een sterken positieven χ -potentiaalsprong aan het zoutoppervlak, welke bijv. tot stand kan komen, doordat in het buitenste roostervlak de negatieve ionen t.o.v. de positieve naar buiten verschoven zijn.

(Wordt vervolgd).

BOEKAANKONDIGINGEN.

677.46/47(022)

Dr. C. Schouten, Kunstvezels. Triomfen van het laboratorium. Geïllustreerd door Karel Thole. N.V. Uitgeversmaatschappij Diligentia, Amsterdam. 1941, 13 × 19 cm, 88 pp., geb. f 1,50.

Dit aardig uitgevoerde semi-populaire boekje laat zich heel plezierig lezen; ook voor den leek is het mogelijk zich op de hoogte te stellen van de geschiedenis en ontwikkeling van de kunstvezelindustrie.

De indeeling is overzichtelijk, de beschrijving van de verschillende processen, verduidelijkt door tekeningen en schemata, wordt begeleid door de noodige statistische gegevens, waardoor de groeiende betekenis van de verschillende kunstvezels voor de textielindustrie verduidelijkt wordt.

In opvolging worden behandeld: Viscose kunstzijde, celvezel, koperoxydammoniak- of kopergarens, acetaatzijde, melkwol en geheel synthetische vezels.

Het werkje besluit met een overzicht, dat het geheel samenvat en het verband verduidelijkt.

Voor dengene, die niet in de gelegenheid is zich in de omvangrijke literatuur der kunstvezelindustrie te verdiepen, is dit waarlijk boeiend geschreven boekje, een welkome oriëntering. De schrijver laat vooral uitkomen, wat Nederland op het gebied van kunstvezels gepresteerd heeft.

E. L. Selleger.

* * *

539.11:530.14:93(022)

Het wijsgeerig verleden der atoomtheorie, door Dr. A. G. M. van Melsen. H. J. Paris, Amsterdam, 1941, 27½ × 17 cm, 197 pp., f 3.10, geb. f 4.10.

Het is een algemeen verspreide meening, dat de middeleeuwen voor de ontwikkeling van de atoomtheorie geen waarde hebben gehad, dat Aristoteles en de „scholastici” deze ontwikkeling totaal onmogelijk hebben gemaakt en

als maatgevend voor de grootte van χ aan het zuivere metaaloppervlak beschouwd worden. Wat hieronder dan wel moet worden verstaan is ons niet geheel duidelijk geworden. Mogelijk kunnen artikelen als dat van Frenkel⁵⁷⁾ „Über die elektrische Oberflächenschicht der Metalle” en van Wigner en Bardeen⁵⁸⁾ „Theory of the work function of monovalent metals” hier licht op werpen. Hoe dit ook zij, voor zoover wij zien, moet wel de verandering, die de uittree-arbeid der elektronen als gevolg der bovengenoemde dubbele laag ondergaat, als een χ -potentiaal-sprong worden opgevat. Zie verder noot ⁶⁰⁾.

⁵³⁾ K. F. Niessen, Nederl. Tijdschr. Natuurk. 2, 71 (1935).

⁵⁴⁾ R. de L. Kronig, Nederl. Tijdschr. Natuurk. 5, 70 (1938).

⁵⁵⁾ R. W. Gurney, Ions in Solution (Cambridge 1936), Hfdst. III, § 4.

⁵⁶⁾ J. A. Prins, Grondbeginselen van de hedendaagse natuurkunde (Groningen 1941), p. 206.

^{56a)} G. I. Finch en H. Wilman, Ergeb. exakt. Naturw. 16 (1937).

⁵⁷⁾ J. Frenkel, Z. Physik 51, 232 (1928).

⁵⁸⁾ E. Wigner en J. Bardeen, Physic. Rev. 48, 84 (1935).

eerst een herleving van het atomisme mogelijk werd, nadat de groote filosoof ten val gebracht was door de „verlichte denkers” der renaissance.

In dit boek wordt duidelijk aangetoond, dat „men” zijn meening moet herzien.

Hoenen heeft in verschillende publicaties reeds bewezen dat Aristoteles, op grond van wijsgeerige inzichten, tot de conclusie was gekomen, dat elk element zijn eigen specifieke kleinste deeltjes heeft, welk inzicht in de middeleeuwen algemeen verbreid was. De schrijver werkt dit nader uit en toont ons aan, dat de continuïteit met het verleden ook voor de atoomtheorie ten volle opgaat. Na een uiteenzetting van de Griekse natuurphilosophie, waarbij vooral de nadruk gelegd wordt op de tegenstelling Parmenides-Aristoteles, zien we aan de hand van uitvoerige citaten de ontwikkeling van de minima-naturalieer via Averroës, Thomas, Scaliger, Sennert, Descartes, Boyle tot Dalton. En dan blijkt de atoomtheorie van Dalton niet een specificatie van de Demokritische atoomtheorie, maar van de Aristotelische theorie der minima.

Moge dit boek, dat ons een totaal anderen kijk geeft op de ontwikkeling van de atoomtheorie, door iederen chemicus gelezen worden.

W. P. J. Bakker.

* * *

664.641.004.4(041)

A. Schulerud, Mehllagerung. Leipzig, Verlag Moritz Schäfer, 1940, 21 × 15 cm, 32 pp., 2 Abb., RM. 1.60.

De bekende auteur op het gebied van de chemie van meel en brood heeft in dit boekje een samenvatting gegeven van hetgeen er thans bekend is over de voorwaarden voor een goeden opslag van meel en de veranderingen die zich hierin gedurende het liggen kunnen afspelen.

Uit den aard der zaak kunnen in een dergelijk kort bestek slechts de hoofdzaken behandeld worden. Dit geschiedt echter op zeer overzichtelijke wijze. Hierbij worden niet alleen de verschillende factoren duidelijk naast elkaar gezet, maar tevens wordt aangegeven welke veranderingen in de verschillende componenten van het meel optreden.

J. van der Lee.

* * *

663.6:621.187.1(022)

J. Leick, Das Wasser in der Industrie und im Haushalt. 2e Auflage. Bd. 33 der Technische Fortschrittsberichte. Th. Steinkopff, Dresden u. Leipzig, 1941, 137 pp., 27 Abb. + 15 Tabellen, 15½ × 22 cm. Ausl. brosch. RM. 6.—, geb. RM. 6.75.

De indeeling van het boek is gelijk gebleven aan die van den eersten druk nl.: A. Samenstelling en onderzoek van water. B. Water voor centrale watervoorziening. C. Water voor de huishouding. D. Water voor de industrie. E. Ketelvoedingwater.

Het biedt in een beknopten vorm op chemisch gebied zeer veel en over het algemeen veel goeds op het uitgestrekte gebied van waterzuivering en watervoorziening. Daarbij zijn alle nieuwere inzichten en werkwijzen verwerkt, zoodat ook de op „water” gespecialiseerde chemicus dit overzicht met veel genoegen zal doorwerken.

In het bijzonder is het hoofdstuk, dat over ketelvoedingwater handelt en dat ook het grootste gedeelte in beslag neemt, zeer goed geschreven met tal van voor de praktijk nuttige aanwijzingen.

Het hoofdstuk, dat het chemische onderzoek van water behandelt, is minder geslaagd, voor verschillende bepalingen zijn betere methoden en de te volgen werkwijze is niet altijd nauwkeurig aangegeven.

Het boek zou nog aan waarde gewonnen hebben, wanneer meer verwijzingen naar de oorspronkelijke literatuur zouden zijn opgenomen.

L. H. Louwe Kooijmans.

CHEMISCHE KRINGEN.

Chemische Kring Breda. Op 13 Maart j.l. sprak Dr. W. L. J. de Nie over: „De bereiding en de eigenschappen van eenige polyvinylverbindingen”.

De huidige en toekomstige toepassings-mogelijkheden van de geheel synthetische hoogmoleculaire producten, hangen voor een deel af van onze kennis der opbouwmethodes van deze verbindingen.

De twee belangrijkste mogelijkheden, die wij kennen, zijn de polymerisatie- en de polycondensatie-processen.

De mogelijkheid van een polymerisatie hangt af van de aanwezigheid van een polymeriseerbare groep in het molecule; de polymerisatie-snelheid wordt door de moleculestructuur sterk beïnvloed; eenige voorbeelden hiervan werden besproken.

Uit het onderzoek van het polymerisatie-reactiemechanisme is gebleken, dat de veronderstelling, dat bij de vorming van hoogmoleculaire verbindingen een ketting-reactie zou optreden, goed in overeenstemming gebracht kan worden met de waargenomen feiten.

Vanuit technisch oogpunt beschouwd, is de polymerisatie in emulsie-vorm het belangrijkst; vele van de op den voorgrond tredende polymerisatie-producten (o.a. de butadien- en butylchloride-polymeren) worden op deze manier vervaardigd.

De vervaardigingsmethodes en de toepassingen van eenige belangrijke polyvinylverbindingen werden kort besproken.

* * *

Chemische Kring Eindhoven, den Bosch e.o. In de vergadering van 25 Maart 1942 sprak Prof. Dr. J. A. A. Ketelaar (Amsterdam) over: „Molecultrillingen en chemische binding”.

De molecuulconstitutie omvat niet slechts de geometrische structuur, maar ook het dynamische gedrag van het molecule, de trillingsbewegingen en de krachten, welke hierbij in het spel zijn. De kennis der molecuulfrequenties levert de waarden der krachtconstanten, den evenredigheidsfactor tusschen uitwijking en teruggedrijvende kracht.

Opdat met zekerheid gevolgtrekkingen uit de waargenomen spectra kunnen worden gemaakt omtrent de wijzigingen in den bindingstoestand en invloed van bepaalde veranderingen in het molecule, dient de oude strijdvrage omtrent het bestaan van karakteristieke frequenties, toe te schrijven aan één binding, te worden opgelost.

Terwijl in het algemeen gezegd mag worden, dat die frequenties, welke hooger (CH, NH, OH, $C \equiv C$, $C \equiv N$) dan wel lager (C-halogenen) liggen dan de andere frequenties, als karakteristieke frequenties mogen worden opgevat. Een nadere beschouwing van de C—H-frequenties leert, dat de frequentie-verschuiving van de C—H-trilling ten gevolge van de koppeling met de molecuulrest uiterst gering is: 1°, door de geringe koppeling tengevolge van de valentiehoek nabij 90°; 2°, de geringe resonantie door het frequentieverschil CH en C—C. De CH_2 -groep levert een splitsing in twee frequenties, maar de koppeling tusschen verschillende CH_2 -groepen is eveneens gering. Grootere verschuivingen dan van eenige cm^{-1} betekenen dus steeds een verandering in de bindingskracht (behalve bij $C \equiv C$).

De vorming van waterstofbruggen uit zich in het spectrum door een verschuiving van de OH-frequentie naar lagere waarden. Een aantal bijzondere gevallen werden besproken.

Ten slotte wees spreker op de mogelijkheid uit de intensiteit der infra-roode banden tot de waarde van het elastische moment van een binding te besluiten.

Bij de gedachtenwisseling ging spreker nog verder in op den aard der waterstofbrugvorming.

* * *

Gooische Chemische Kring. Vergadering op Dinsdag 28 April 1942, des avonds om 7.30 uur, in de R.K.H.B.S., Emmastraat, Hilversum. Dr. H. J. C. de Decker zal spreken over: „Röntgeninterferentiemethodes in natuurwetenschappen en techniek”.

* * *

Haagsche Chemische Kring. In de vergadering van 31 Maart j.l. heeft Prof. Dr. D. H. Wester gesproken over: „Leerlooierij en de nieuwe synthetische looimiddelen.”¹⁾

Spreker wijst op het merkwaardige feit, dat het looibedrijf vele eeuwen lang een empirisch bedrijf gebleven is, ondanks alle bemoeienis van de wetenschap met deze zoo belangrijke techniek. Dat komt vooral, doordat de twee belangrijkste grondstoffen voor de looierij, de huid en de plantaardige looistoffen, althans

tot ca. 1900, in chemisch opzicht vrijwel onbekenden waren. Nadat meegedeeld is, waar het bij het looien om gaat en dat zeer verschillende werkwijzen ons in staat stellen uit huidsubstantie leersubstantie te maken — waarbij feitelijk niet twee looierijen precies dezelfde werkwijze volgen — behandelt spreker vrij uitvoerig beide genoemde grondstoffen.

Eerst wordt de histologie en daarna de chemie der huid behandeld. De looier gebruikt alleen de leerhuid. Epidermis, haren, klieren, onderhuids bindweefsel worden verwijderd. Daarbij spelen de chemische eigenschappen der samenstellende eiwitten, vooral die van keratine, elastine en collageen, een belangrijke rol. De verkregen zuivere leerhuid, in de looierij bloot geheeten, bestaat voor 98% uit collageen, een verzamelnaam voor verwante eiwitten. Het is onoplosbaar in water, verdunde zuren en basen. Wel zwelt collageen in alle drie op. Het opgenomen water is gedeeltelijk moleculair, gedeeltelijk capillair gebonden. Het collageen vormt een elastisch gel.

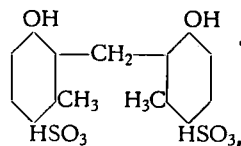
Met water boven 70° C geeft collageen een gelatine-oplossing. De chemische samenhang tusschen collageen en gelatine is niet bekend. Enzymen als trypsine breken collageen via een heele reeks tusschenproducten — welke besproken worden — af tot amidozuren. Van de laatste zijn reeds een 20-tal geïsoleerd, eenvoudige tot gecompliceerde als proline en histidine. Men neemt tegenwoordig vaak aan, dat zij in de huideiwitten (ten deele) aan dioxopiperazinekernen gebonden zijn. Het zal eerst noodig zijn de chemie der huid-eiwitten beter te leeren kennen, alvorens het mogelijk is de looi-processen te begrijpen.

Ook de 2de groep grondstoffen, de *plantaardige looimiddelen*, met als werkzame bestanddelen voornamelijk de looistoffen, heeft men chemisch nog niet doorgrond. Ook hier kent men wel vele bouwstenen, maar niet het gebouw. In het algemeen kan men zeggen, dat de eerste behoren tot de *meerwaardige phenolen*, terwijl als meer gecompliceerde figuren stoffen als ellagzuur, catechine, looizuur enz. bekend zijn. De „looistoffen” zijn colloïdaal en meer of min gehydrateerd. Dit loopt ongeveer parallel met wat de looier minder of meer adstringerende looistoffen noemt. De eerste dringen sneller de huid binnen dan de laatste, maar er wordt een geringere hoeveelheid van gebonden. Bij de laatste, die bijv. zwaar zoollere geven, duurt het looi-proces dan ook tot 1½ jaar. Men kan zeggen, dat hierbij uit het aan bederf onderhevige, sterk gehydrateerde collageen, gehydrateerde houdbare collageentannaten ontstaan. Maar er bestaan ook allerlei andere „looitheorieën”, wat dus bewijst, dat men er nog niet achter is.

Van de verschillende andere looistoffen (-middelen) laat spreker de eenvoudige chemische verbindingen als formaline, aluin, de belangrijke chroomverbindingen enz. onbesproken, om wat meer tijd aan „de *nieuwe synthetische looimiddelen* te kunnen wijden. Spreker wijst er op, dat ze om te beginnen niet bepaald nieuw zijn, want al in 1805 is een synthetisch looimiddel beschreven, dat waarschijnlijk nauw verwant is aan de van 1893 af in gebruik zijnde sulfietcellulose. Als we over deze looimiddelen spreken, laten we echter de historie doorgaans beginnen bij het *Neradol-D*, het looiend product, waarmee Stiasny in 1911 de wereld verraste. Dit was een „hulplooistof”, waarvan men een zeker percentage aan andere looimiddelen toevoegde en waarmede men goede resultaten verkreeg.

Later werden in Duitsland (door de I.G. Farbenindustrie) en elders nog verschillende andere synthetische looimiddelen gefabriceerd, welke men als *tanniganen* (D), *syntans* (en) (A) betitelt, terwijl de Fabriek van Chemische Producten Vondelingenplaat, welke ze hier te lande fabriceert, ze „*trifotanninen*” noemt. Stather en Herfeld hebben uitvoerig de resultaten van veel dezer kunstproducten bestudeerd en allerlei constanten van het verkregen leer bepaald (zie Collegium 1940 en 1941). Wolesensky (Amerika) heeft systematisch nagegaan uit welke aromatische verbindingen synthetische looistoffen kunnen worden bereid en welke waarde deze hebben.

Grasser veronderstelt, dat bij de eerste synthese van Stiasny de volgende reactie plaats heeft. Als we bijv. uitgaan van *meta-kresol* kunnen we 1°. dit eerst sulfoneeren en er daarna formaldehyde op laten inwerken; 2°. er eerst formaldehyde op laten inwerken en het verkregen harsachtige product dan sulfoneeren. Daarbij zou in beide gevallen



ontstaan. Men kan deze condensatie voortzetten en zodoende tenslotte semi-colloïdale stoffen van hoog moleculairgewicht verkrijgen. Alle andere synthetische looimiddelen zijn waarschijnlijk

¹⁾ Zie ook Chem. Weekblad 39, 84 (1942).

van overeenkomstige samenstelling. Wel stelde Wolesensky vast, dat bijv. acetaldehyde in sommige gevallen een beter looimiddel geeft dan formaldehyde en dat men de sulfozuur-groep kan missen, als men van meerwaardige phenolen uitgaat. Van deze synthetische looimiddelen heeft men na 1938 ook soorten aan de markt gebracht, die zonder verdere toevoegingen goed leer geven. Zij werken véél sneller looiend dan de plantaardige looimiddelen en verhoogen de fixatie. Spreker laat leermonsters zien.

Tot besluit geeft spreker aan de hand van lantaarnplaatjes en demonstratiemateriaal een overzicht in vogelvlucht van den totalen gang van een looiproces.

Haagsche Chemische Kring. Vergadering op Dinsdag 28 April 1942, des avonds te 7.30 uur precies in Diligentia, Lange Voorhout 5. Dr. F. Hoeke zal spreken over: „*Surrogaten*”.

PERSONALIA. ENZ.

Aan Prof. P. van der Wielen is op zijn verzoek met ingang van 21 September a.s. eervol ontslag verleend als hoogleraar aan de gemeente-universiteit van Amsterdam.

* * *

Ir J. J. van Herwijnen (den Haag) is met ingang van 1 Februari 1942 benoemd tot scheikundige bij het Rijksbureau voor IJzer en Staal.

* * *

Ir. J. M. Pfauth (Bodegraven), is benoemd tot scheikundige bij het Centraal Instituut voor Materiaalonderzoek.

* * *

Dr. R. Schmidt (Naarden), is benoemd tot scheikundige bij het Centraal Instituut voor Materiaalonderzoek.

* * *

Genootschap ter bevordering van Natuur-, Genees- en Heelkunde te Amsterdam. Vergadering van de 1e afdeling op Vrijdag 24 April 1942 te 19.45 uur in de bibliotheek van den Keuringsdienst van Waren, Keizersgracht 732-734, Amsterdam.

Dr. H. G. K. Westenbrink zal spreken over: „*Bouw en stofwisseling van de enzymen*”.

* * *

Scheikundige factoren bij de ontwikkeling van het embryo.

Op 30 Maart heeft Prof. Dr. M. W. Woerdeman te Amsterdam voor het Rotterdamsch Natuurkundig Genootschap een lezing gehouden over: „*Scheikundige factoren bij de ontwikkeling van het embryo*”. Het is moeilijk over dit onderwerp reeds thans een overzicht te geven, omdat de resultaten der onderzoekingen nog niet volkomen zeker zijn en het onderzoek nog slechts in het beginstadium verkeert. Echter zijn de reeds verkregen uitkomsten zoo belangwekkend, dat spreker gaarne een en ander daarover wil vertellen.

Na een inleiding, waarin hij datgene, wat men noodzakelijkerwijze van de normale ontwikkeling dient te weten, behandelde, verklaarde de spreker, wat men onder embryonale „inductie” moet verstaan. Vooral uit de proeven van Spemann en zijn leerlingen is gebleken, dat van bepaalde celgroepen geheimzinnige invloeden uitgaan op naburige groepen van cellen, waardoor laatstgenoemden worden „geïnduceerd” tot de vorming van een of ander orgaan. Uitvoerig werd nu stilgestaan bij de vorming van het zenuwstelsel onder invloed van een inductiewerking, die uitgaat van het z.g. oer darmdak en bij de pogingen om na te gaan, waaruit die inductiewerking bestaat. Zij hebben geleid tot de opvatting, dat de inductiewerking een scheikundige is. Op verschillende wijzen heeft men getracht den aard der scheikundige stof(fen), die voor de inductie van het zenuwstelsel aansprakelijk zijn, te bepalen. Tot een eenstemmig oordeel is men nog niet gekomen. Wel heeft men met zeer verschillende stoffen kunstmatig bij embryo's de vorming van een zenuwstelsel of deelen daarvan kunnen teweegbrengen.

Sprekers eigen onderzoek leidde hem tot de veronderstelling, dat de stofwisselingsprocessen in de embryonale celgroepen de scheikundige factoren leveren voor de inductie. Reeds zijn talrijke belangwekkende onderzoekingen over de stofwisseling verricht en is het waarschijnlijk geworden, dat de ontleding van eiwit-glycogeen-verbindingen groote beteekenis heeft.

Allerlei stoffen, welke men met goed gevolg gebruikt heeft om inducties te verkrijgen, zouden volgens spreker niet de

eigenlijke inductiestoffen zijn, maar slechts de stofwisseling van het embryo geprikkeld hebben, waarbij inductiestoffen door het embryo zelve werden gevormd. Hij is verder van meening, dat men moeilijk alle inductieprocessen kan verklaren door het aannemen van één enkele scheikundige stof, die induceert. Er zullen vooral voor de gedetailleerde inductieprocessen afzonderlijke en verschillende inductiestoffen moeten worden aangenomen.

Tenslotte besprak de spreker nog de gevolgen voor de embryonale ontwikkeling van stoornissen in de stofwisseling, bijv. door vergiftiging. Men heeft door het teweegbrengen van dergelijke, storingen kunstmatig misvormingen kunnen doen ontstaan. Dit opent de mogelijkheid licht te doen vallen op de ziekelijke afwijkingen der embryonale ontwikkeling. (N.R.C.).

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

De Nederlandsche raffinaderij van petroleumproducten te Haarlem kan plaatsen een scheikundig ingenieur belast met de leiding van het bedrijfslaboratorium. Zie verder de advertentie in No. 14.

* * *

Levensmiddelenbedrijf vraagt scheikundige met praktischen aanleg. Diploma Delft, Univ. of M.T.S. Zie verder de advertentie in No. 15.

Gevraagde betrekkingen ¹⁾.

No. 533. Scheik. ingenieur, diploma Delft, chef-chemicus, oud 35 jaar, met ervaring op het gebied van de kunstzijde-industrie, fabricage van vetalkoholen en vetzuren, petroleum-industrie, synthetische wasmiddelen en corrosie, beschikkend over organisatietalent en zijnde goede verkoopkracht, zoekt wegens tijdsomstandigheden verandering van betrekking.

No. 677. Chem. drs., 28 jaar, physico- en kolloïdchemicus, bekend met Röntgenanalyse van kristallen, goede talenkennis, goede referenties, zoekt betrekking.

No. 697. Chem. dra., organisch-chemisch en pharmacologisch onderlegd, zoekt betrekking.

No. 705. Chem. drs., door 5-jarige werkzaamheid grondig bekend met de industrie der aetherische oliën en reukstoffen, zoekt verbetering van positie. Uitstekend op de hoogte met de op dit vak betrekking hebbende literatuur.

No. 707. Scheikundig ingenieur, diploma Delft 1934, 34 jaar, ongehuwd, met research- en fabriekspraktijk, 2 jaar in de petroleumindustrie en 4 jaar in de kleurstofindustrie werkzaam, bereisd en goede talenkennis, zoekt verandering van betrekking.

CORRESPONDENTIE.

Advertenties. Hoewel de redactie de bij haar inkomende advertenties aan de uitgeefster van het Chem. Weekblad doorzendt, verdient het aanbeveling deze advertenties rechtstreeks te zenden aan: D. B. Centen's Uitg.-Mij., 115 O.Z. Voorburgwal, Amsterdam-C.

* * *

Figuren. Inzenders van verhandelingen worden er aan herinnerd, dat de daarbij behorende teekeningen *fotografisch* worden gereproduceerd, dat dus alle onnauwkeurigheden ook in het cliché voorkomen en dat vergeten letters of woorden niet, meer in het cliché kunnen worden aangebracht.

* * *

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

***) Men raadplege ook steeds de advertenties.

¹⁾ Plaatsing gratis voor leden.

Brieven te richten tot de Chem. Arbeidsbeurs, 's-Gravenhage, van Alkemadeaan 9 (met ingesloten *porto* voor doorzending). Men wordt verzocht dadelijk bericht te zenden, indien de plaatsing niet meer noodig is.

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:

- Spectroscop.
Olie-luchtpompje (roterend).
Mavo-meter met weerstanden.
Electr. pH-toestel met glas-electrode in prima staat.
Polarisatie-microscop, bijv. Reichert type RDR voor kristallogr.-chem. werk, vergr. tot 300 X.
Jrg. 1934 t/m 1941 van Z. Pflanzenernähr. Düngung Bodenk., Dr. O. Lemmermann en Dr. P. Ehrenberg, deel A en B, inmiddels gewijzigd in Bodenkunde u. Pflanzenernähr.
Standard methods for testing tar and its products, sec. ed., 1938 (Standardization of tar products tests committees).
Dyes classified by intermediates (Shreve, Walker and Willis).
L. Gurwitsch, Wiss. Grundlagen der Erdölverarbeitung, 1924 (event. Eng. uitg. met Moore, 1932).
F. Pabst und R. Vieweg, Kunststoffe; ein Leitfaden für die Praxis, 1938.
R. Houwink, Physikalische Eigensch. und Feinbau der Natur- und Kunstharzen, 1934.
Rutgers, Physische scheikunde.
P. Terpstra, Leerboek der geom. kristallographie.
H. Staudinger, Org. Kolloidchemie, 1940.
H. Hellmann, Einf. in die Quantenchemie.
Rutgers, Phys. scheikunde.
Pauling, Nature of chem. bond.
Wijdenes, Middel algebra.
E. M. Chamot & C. N. Mason, Handbook of chem. microscopy, vol. II, 1931 (of nieuwere editie), uitg. Chapman & Hall, London.
E. M. Chamot, Elementary chem. microscopy, nieuwste dr., uitg. Chapman & Hall, London.
C. D. Hodgman & N. A. Lange, Handb. of chem. and physics, een der laatste drukken. (Chem. Rubber Publ. Co., Cleveland).

Ter overneming aangeboden:

- 4 zoo goed als nieuwe zwaar emaille ontwikkelingsbakken 50/40, 40/36, 30/24, 24/18.
Noyes, The electrical conductivity of aqueous solutions, 1907.
Jones, Electr. conductivity, dissociation and temp. coeff. of salts and org. acids, 1912.
Lewkowitsch, Chem. Technologie und Analyse der Oele, Fette und Wachse, 1905.
Deite-Schrauth, Handb. d. Seifenfabrikation, 1. Bd. 1917, 2. Bd. 1912.
Walker, Org. chemistry, 1919.
Henrich, Theorien der org. Chemie, 1908.
Schultz, Farbstofftabellen, 1920.
Fresenius, Qual. Analyse, 1895.
Fowler, Sewage works analyses, 1902.
Fresenius, Quant. Analyse, 2 Bände, 1877—1887.
The Economist, jrg. 1937 en 1938.

Rijksbureau voor chemische producten.

Ter uitvoering van artikel 2 van de Prijzenbeschikking Chemische Producten No. 1, maakt het Rijksbureau voor Chemische Producten bekend, dat door den Secretaris-Generaal van het Departement van Handel, Nijverheid en Scheepvaart voor natriumnitriet, potasch, salmiak (fijn kristal) en lucifers, voorzover deze producten uit het buitenland afkomstig zijn, de maximumprijzen en verkoopvoorwaarden, waaronder deze goederen mogen worden te koop aangeboden of verkocht door handelaren in chemicaliën (met uitzondering van klein-handelaren) in afwijking van de Prijzenbeschikking Invoergoederen No. 1. als volgt zijn vastgesteld:

Natrium-nitriet.

Bij levering van:

10 ton of meer in één zending	f 25.65	per 100 kg netto.
5 tot 10 ton " " "	" 26.25	" 100 " "
1 tot 5 ton " " "	" 27.55	" 100 " "
½ tot 1 ton " " "	" 29.25	" 100 " "
enkele vaten	" 30.90	

inclusief origineele houten vaten van 254 kg inhoud; vrij boord plaats van aflevering.

Potasch.

Bij levering van:

	Gecalcineerd gemalen potasch	80/82 %	90/92 %	96/98 %	98/100 %
5 ton of meer in één zending	f 28.60	f 31.40	f 33.25	f 33.85	
3 tot 5 ton " " "	" 29.10	" 31.90	" 33.75	" 34.35	
2 tot 3 ton " " "	" 29.60	" 32.40	" 34.25	" 34.85	
enkele vaten	" 30.35	" 33.15	" 35.—	" 35.60	

alles per 100 kg netto, inclusief originele houten vaten van ca. 250 kg inhoud, vrij boord afleveringsplaatsen; betaling binnen 8 dagen.

Bij levering van *arsenicum-vrije potasch* mogen bovenstaande prijzen met f 0.75 per 100 kg netto worden verhoogd.

Bij levering van:

	Gehydrateerde potasch 83/85 %
5 ton of meer in één zending	f 29.35
3 tot 5 ton " " "	" 29.85
2 tot 3 ton " " "	" 30.35
enkele vaten	" 31.10

alles per 100 kg netto, inclusief originele houten vaten van ca. 250 kg inhoud, vrij boord afleveringsplaatsen; betaling binnen 8 dagen.

Alle bovengenoemde prijzen voor potasch zijn gebaseerd op aanvoer te water. Geschiedt de aanvoer per spoor, dan zal de hoogere vracht afzonderlijk in rekening mogen worden gebracht.

Bij levering van potasch na overpakking hier te lande in houten vaten van kleineren inhoud dan bovengenoemde 250 kg mogen op bovenstaande prijzen de volgende opslagen worden toegepast:

bij levering in:

vaten van 50 kg inhoud	f 6.—	per 100 kg netto
" " 100 " " "	" 3.—	" 100 " "
" " 200 " " "	" 2.50	" 100 " "

Deze opslagen gelden uitsluitend bij levering inclusief vat.

Het bovenstaande is afgekondigd onder No. 70 N.P. d.d. 25 Maart 1942.

3. Finsche lucifers.

Bij verkoop aan grossiers

f 99.— per 1/1 kist.

Bij verkoop aan winkeliers

bij 3—5 cartons f 10.80 % pak.
bij 1—2 cartons „ 11.10 % pak.

Bij verkoop aan het publiek

f 0.14 per pak.

4. Italiaansche lucifers.

Bij verkoop aan winkeliers

f 10.55 % pak.

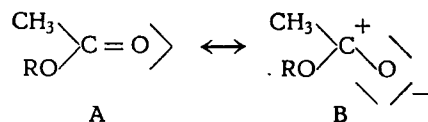
Bij verkoop aan het publiek

f 0.13½ per pak.

Het bovenstaande is afgekondigd onder No. 7816 N.P. d.d. 25 Maart 1942.

VERBETERING.

In het Verslag van de vergadering der sectie voor organische chemie, gehouden op 13 December 1941 te Amsterdam, moet op blz. 188, 2de kolom, 2de formule, 24ste regel, van boven staan:



Van de twee regels welke hierop volgen:

„De vorm B reageert met picolyl-lithium als volgt, waardoor het evenwicht naar rechts verschuift.”

moet de tweede vervallen.