

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.

Redactiebureau: 's-Gravenhage, van Alkemadelaan 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. — Zomervergadering der Nederlandsche Chemische Vereeniging. — Aangeboden betrekkingen, werk, subsidies, enz. — Dr. Ir. P. M. Heertjes, Eenige toepassingen van het quantitative absorptiespectrum in de kleurstoffen-chemie. — Prof. Dr. W. G. Burgers, De beteekenis van den contactpotentiaalsprong metaal—metaal voor de electromotorische kracht van galvanische elementen. II. — Boekaankondigingen. — Chemische Kringen. — Personalía. — Bond voor Materialenkennis. — Ter bespreking ontvangen boeken. — Dr. C. Groeneveld, Publicaties van samenvattend karakter. — Correspondentie. — Gevraagde betrekkingen. — Ingezonden. — Rijksbureau voor Chemische Producten.

MEDEDEELINGEN VAN HET SECRETARIAAT DER NEDERLANDSCHE CHEMISCHE VEREENIGING

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

Toegetreden als donateur:

N.V. Handelsmij. W. F. Vonck, den Haag, Smidswater 4.

Nieuwe leden.

De in het Chemisch Weekblad van 21 Februari 1942 onder 116 t/m 126 genoemde candidaat-leden zijn thans aangenomen als gewone of buitengewone leden.

VERBETERINGEN EN AANVULLINGEN VAN DE LEDENLIJST 1941.

- Blz. 78: Reindersma (drs. R.), Deventer, Arnold Moonenstraat 5.
 „ 84: Simonis (Dr. P. H. J.), Amsterdam-Z., Lomanstraat 20b.
 „ 89: Tattje (drs. P. H. E.), 's-Hertogenbosch, Koningsweg 85.
 „ 93: Vermande (Ir. C.), Beverwijk, Breestraat 89, scheik. b. d. N.V. Ver. Kon. Papierfabr. d. firma van Gelder Zonen.
 „ : Verschoor (Ir. E. C.), den Haag, Sportlaan 165, dir. rijksinkoopbureau.

* * *

De Secretaris is in den regel dagelijks op het Secretariaat na gemaakte afspraak, zoowel over Vereenigingszaken 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.

- 25 April 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 April Gooische Chemische Kring (Hilversum): Dr. H. J. C. de Decker, Röntgeninterferentiemethodes in natuurwetenschappen en techniek. Zie Chem. Weekblad, pg. 206.
 28 „ Haagsche Chemische Kring ('s-Gravenhage): Dr. F. Hoeke, Surrogaten. Zie Chem. Weekblad, pg. 207.
 30 „ Haagsche Chemische Kring (den Haag): Néd. Natk. Ver., Kring den Haag, drs. J. L. de Roos, Een en ander over het meten van licht. Zie Chem. Weekblad, pag. 220.
 6 Mei Bond voor Materialenkennis (Utrecht): Prof. Ir. I. P. de Vooys en Ir. G. A. Heim, Kunstmatige vezels. Zie Chem. Weekblad, pg. 221.

Zomervergadering der Nederlandsche Chemische Vereeniging.

In verband met de huidige moeilijkheden, wat de regeling van logies en gemeenschappelijke maaltijden betreft, heeft het Algemeen Bestuur besloten dit jaar de zomervergadering slechts één dag te doen duren en het programma dezer ééndaagsche vergadering samen te stellen als dat der wintervergaderingen.

De vergadering is behoudens goedkeuring der autoriteiten voorloopig vastgesteld op Donderdag 23 Juli a.s. in het Organisch-chemisch laboratorium der Universiteit te Utrecht. De centrale ligging van Utrecht zal het velen mogelijk maken deze vergadering bij te wonen zonder in logies te vervallen; aan diegenen, voor wie dit niet geldt, zal medewerking verleend worden bij het bespreken van logies.

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 advertenties in No. 15 en No. 16.

* * *

Kleine verffabriek in Duitsch-Zwitserland zoekt voor spoedige indiensttreding een chemicus of verf-technicus. Zie verder de advertentie in No. 16.

* * *

* N.V. Chemische Fabriek Servo te Delden (Ov.) zoekt een research-chemicus op org. gebied. Zie verder de advertentie in No. 16.

Gevraagde betrekkingen.

Zie blz. 224.

**) Men raadplege ook steeds de advertenties.

545.822/.823 : 668.813.4
 EENIGE TOEPASSINGEN VAN HET
 QUANTITATIEVE ABSORPTIESPECTRUM
 IN DE KLEURSTOFFENCHEMIE *).

door
 P. M. HEERTJES.

Tegenwoordig is het quantitative absorptiespectrum op vrij eenvoudige wijze voor den chemicus toegankelijk. Het meten ervan vereischt geen bijzonder groote vaardigheid en de meettoestellen zijn gemakkelijk en in uitstekenden vorm te verkrijgen. Wij hebben daarom in het absorptiespectrum een betrekkelijk gemakkelijk hanteerbaar hulpmiddel gekregen bij het chemische onderzoek. Dit hulpmiddel kan van zeer groote waarde zijn. De belangrijkheid is vooral dan groot, als organische onverzadigde verbindingen worden onderzocht, daar deze verbindingen veelal zeer karakteristieke spectra geven. Het groote voordeel van het absorptiespectrum is, dat als de stoffen niet of niet merkbaar lichtgevoelig zijn, bij een dergelijk onderzoek aan het te onderzoeken systeem niets wordt veranderd. Het absorptiespectrum kan op zeer verschillend terrein gebruikt worden, bijv.: ter identificeering van een onbekende stof; als criterium voor de zuiverheid van een bekende stof; ter bestudeering van het verloop van eene reactie; ter berekening van een bepaalde constante, enz. Het is niet mijne bedoeling in deze voordracht al deze mogelijkheden te bespreken. Veeleer zal aan de hand van een enkel voorbeeld uit eigen praktijk worden uiteengezet, hoe het absorptiespectrum op het gebied der kleurstoffenchemie met vrucht kan worden gebruikt. Juist op dit terrein heeft het absorptiespectrum als objectieve maat, welke verder en scherper ziet dan het, als maatstaf hier dikwijls subjectieve oog, een zeer groote rol te vervullen. Van de gebieden, waarvoor op dit terrein het absorptiespectrum is te gebruiken, nl. voor de bedrijfs-contrôle en voor het wetenschappelijke onderzoek, ligt het gekozen voorbeeld op een zeer belangrijk onderdeel van het laatste gebied, nl. op het, in de verre toekomst weer voor de praktijk zoo belangrijke terrein van onderzoek over het verband tusschen kleur (in den meest algemeenen zin) en constitutie van kleurstoffen en wel van eenige triphenylmethaankleurstoffen.

Op de techniek van het meten der absorptiespectra wil ik hier niet nader ingaan. Genoeg is hierover reeds geschreven. Als resultaat van de meting wordt een lijn gevonden, die weergeeft het verband tusschen den extinctiecoëfficiënt en de golflengte. De extinctiecoëfficiënt is de evenredigheidsfactor uit de wet van Lambert voor zuivere vloeistoffen, of uit de wet van Lambert-Beer voor opgeloste stoffen, die uitsprekt, dat de vermindering van de lichtintensiteit bij het gaan van een lichtstraal door een laagje vloeistof of door een oplossing, recht evenredig is met de intensiteit van het invallende licht. Bij selectief absorbeerende stoffen is de extinctiecoëfficiënt voor iedere golflengte verschillend. Drukt men in de wet van Lambert-Beer de concentratie

van de opgeloste stof uit, in grammen stof per liter, dan geeft men den extinctiecoëfficiënt de letter K. Drukt men de concentratie uit in grammoleculen per liter, dan geeft men den extinctiecoëfficiënt de letter E. Daar de extinctiecoëfficiënt zeer groot kan zijn, heeft het zeer veel voordeelen om de logarithme van den extinctiecoëfficiënt, in plaats van dezen, te gebruiken.

Het is een bekend feit, dat als men aan het p-dimethylaminotriphenylmethaan, het p-p'-tetramethyldiaminotriphenylmethaan en het p-p'-p''-hexamethyltriaminotriphenylmethaan in waterige oplossing, zuur toevoegt, de oplossing kleurloos blijft; terwijl, als men aan de oplossingen der overeenkomstige carbinolen der genoemde verbindingen niet te veel zuur toevoegt, er sterk gekleurde oplossingen ontstaan, die respectievelijk een geelroode, blauwgroene en violette kleur hebben. Twee van deze in oplossing ontstane, gekleurde verbindingen, d.w.z. die, ontstaan uit de diamino- en triamino-verbinding, blijken bovendien op textielweefsels te hechten en zijn dus kleurstoffen: het malachietgroen en het kristalviolet. De, eigenlijk foutieve, naam *leuko*-basen voor de bovengenoemde triphenylmethaan-derivaten, is een gevolg van bovenstaand gedrag. Voegt men aan de oplossingen der met weinig zuur gevormde, gekleurde verbindingen meer zuur toe, dan blijft de kleur van de monodimethylamino-verbinding (behalve in sterk zwavelzuur) onveranderd, terwijl de kleuren van de di- en tridimethylamino-verbindingen beide veranderen tot eveneens geelrood. De vraag, die wij ons kunnen stellen is deze: Wat geschiedt er bij den overgang: carbinolbase $\xrightarrow{\text{weinig zuur}}$ gekleurde stof, en wat bij toevoeging van meer zuur? Verschillende onderzoekers (Nietzki, Kehrman, Hantzsch, Lifschitz, Madelung, Kauffmann, Pfeiffer, Wizinger, Diltthey e.a.¹⁾) hebben zich reeds met deze vraag bezig gehouden, zonder dat evenwel een oplossing, die algemeen is aanvaard, is gevonden. Het leek daarom gewenscht met behulp van de objectieve quantitative absorptiespectra

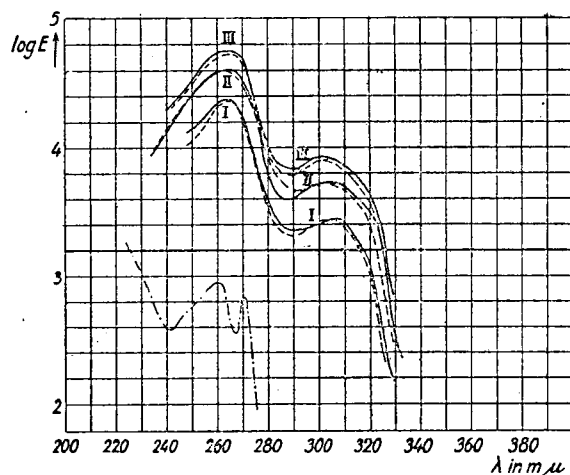


Fig. 1.

— = leukobase
 - - - = carbinolbase
 = triphenylmethaan in hexaan.

I monodimethylaminoverbinding.
 II di-
 III tri-

*) Lezing door Dr. Ir. P. M. Heertjes, gehouden voor het Symposium voor organische chemie te Amsterdam op 3 October 1941. Figuren verstrekt door den schrijver.

¹⁾ In verband met het karakter dezer publicatie zal van een opgave der literatuurbronnen, die zeer groot in aantal zijn, geheel worden afgezien.

gedrag tusschen de leuko- en carbinolbasen waar. De carbinolbasen zijn zeer sterk in type veranderd, de absorptiecurve is bovendien naar langere golflengten verschoven tot in het zichtbare deel van het spectrum. Bovendien voldoen oplossingen van verschillende concentratie — op minimale variaties na, die een andere oorzaak hebben en hier niet zullen besproken worden — aan de wet van Lambert-Beer (fig. 3). Bij de leukobasen zijn de spectra naar kortere golflengten verschoven en bovendien wordt bij meting van oplossingen van verschillende concentratie de wet van Lambert-Beer niet gevolgd, m.a.w. geen sluitende absorptiecurve verkregen bij het meten dezer oplossingen. Dit gedrag der leukoverbindingen is geheel in overeenstemming met dat van een gewoon aromatisch amine. Meet men aniline, toluidine, enz. met weinig HCl, dan worden ook geen sluitende curven verkregen bij verschillende verdunningen. De oorzaak hiervan is de hydrolytische dissociatie van de respectievelijke zoutzure-zouten, die natuurlijk voor iedere concentratie verschillend is, terwijl het spectrum van de base anders is dan dat van het zout. Pas wanneer men meer zoutzuur toevoegt, welke hoeveelheid afhangt van de basiciteit van het amine, en voor bijv.

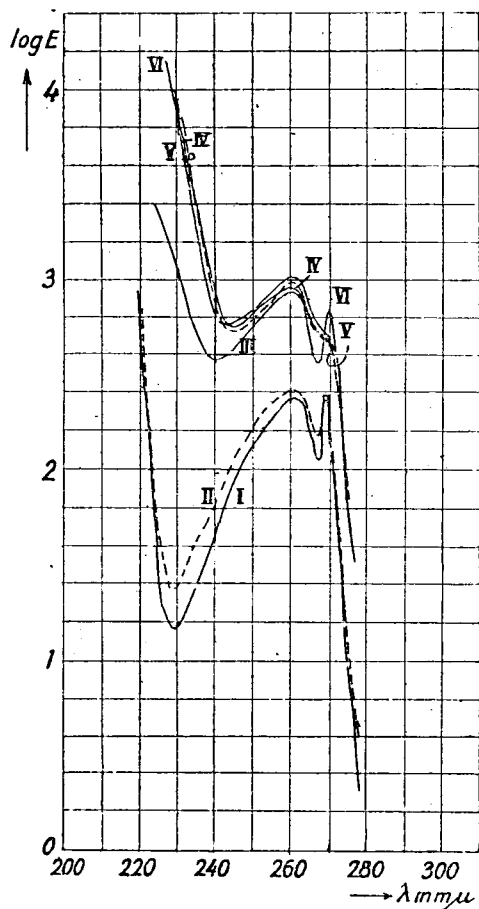


Fig. 4.

- I = toluen in hexaan.
 II = zoutz. p. toluidine in verdund zoutzuur.
 III = triphenylmethaan in hexaan.
 IV = zoutz. monodimethylaminotriphenylmethaan } in verdund
 V = zoutz. di- " " } zoutzuur.
 VI = zoutz. tri- " " }

p-toluidine ca. 10 molen HCl bedraagt, voor de tri-amino-leukoverbinding ca. 100 molen HCl, kan men

Tabel II.

	Tolueen (in hexaan)		Zoutzuur p. toluidine (in verd. HCl)		Triphenyl- methaan (in hexaan)		Zoutzure zouten der leukobasen in zoutzuur		
							mono- amine	di- amine	tri- amine
λ in mμ	261	269	261	269	261	270	261	261	261
log E	2.37	2.36	2.40	2.38	2.94	2.83	2.96	2.99	3.02

curven verkrijgen, die sluitend zijn. Dit zijn dan de spectra der zoutzure zouten der onderzochte aminen. De spectra van deze zoutzure zouten der onderzochte leukobasen, zijn in fig. 4 opgenomen, alsmede ter vergelijking die van zoutzure p-toluidine, als ook die der moedersubstanties toluen en triphenylmethaan.

Ter vergemakkelijking is de ligging der verschillende toppen in bovenstaande tabel II samengevat.

Deze getallen leeren ons, als wij afzien van kleine verschillen, dat iedere phenylgroep in het triphenylmethaan nagenoeg eenzelfde rol vervult als in toluen, daar de spectra dezer stoffen identiek zijn en voor triphenylmethaan de log E ca. log 3 (= 0.48) naar grootere extinctie is verschoven. Bovendien gedraagt de coördinatief 4-waardige stikstof zich optisch als een H-atoom, zie zoutzuur-p-toluidine naast toluen. Wel heeft deze groep een zeer kleine verschuiving der toppen naar grootere extinctie (log E = 0.03) tengevolge. Zien wij af van de nog niet te verklaren verdwijning van den top bij 270 mμ, dan vertoonen ook de zoutzure zouten der leukobasen eenzelfde beeld als het p-toluidine. De spectra dezer leukozouten zijn vrijwel identiek aan die van triphenylmethaan, dus aan de optische basisstof van al deze verbindingen: het toluen; en ieder

H-atoom dat door een $\begin{array}{c} \text{Cl} \\ | \\ -\text{N}-\text{CH}_3 \\ | \\ \text{H} \end{array}$ groep, p-standig t.o.v.

het centrale koolstofatoom, wordt vervangen, heeft slechts een zeer kleine verandering van het spectrum en een kleine verhooging van de extinctie der toppen tengevolge, hier eveneens log E = 0.03.

De conclusie, die hieruit te trekken valt is, dat in deze leukoverbindingen alle drie de dimethylaminogroepen nagenoeg een gelijke rol vervullen, zoowel in coördinatief onverzadigden (basen) als ook in coördinatief verzadigden toestand (zouten). Van eenige onderlinge beïnvloeding dezer groepen (zeker in onverzadigden toestand) is natuurlijk wel sprake, getuige de zwak hypsochrome werking die werd geconstateerd bij de leukobasen.

Keeren wij ons nu weder naar de in fig. 3 gegeven spectra van de carbinolbasen met 3—5 molen HCl, waarvan de ligging der toppen in onderstaande tabel III is samengevat.

Tabel III.

	λ in mμ	log E	λ in mμ	log E	λ in mμ	log E	λ in mμ	log E
Monoaminoverbinding	262	3.32	337	2.42	460	3.56		
Di "			317	4.20	425	4.16	615—620	4.80
Tri "	250	4.11	304	4.23	368	3.19	590	5.00

Gezien de bij meting van oplossingen van verschillende concentratie verkregen sluitende curven.

kan, gezien het gedrag der leukobasen, de volgende conclusie getrokken worden: de met zuur te verschijn geroepen moleculeverandering is niet gekoppeld aan de zoutvorming van een onveranderde aminogroep. Daar, zooals uit de literatuur is gebleken, de kleurstoffen malachietgroen en kristalviolet in oplossing geïoniseerd zijn, en daar, naar wij vonden, de spectra van deze kleurstoffen volkomen identiek zijn aan die in fig. 3 gegeven voor de di- en triaminoverbindingen, volgt hieruit, dat één der ionen in kleur volkomen gelijk is aan het ongeïoniseerde molecule en dat het andere ion geen licht absorbeert.

Indien nu aan de zwak zure oplossingen steeds meer zuur wordt toegevoegd, zien wij het volgende gebeuren. Het spectrum van de monoaminoverbinding verandert met meer zuur *niet* van gedaante. Wel wordt de extinctie vergroot; des te sterker naar mate de zuursterkte grooter wordt. Van de di- en triaminoverbindingen is het gedrag geheel anders. Bij toevoeging van meer zuur ontstaan bij verschillende verdunningen niet meer sluitende spectra en zij veranderen sterk van gedaante, m.a.w. de, in oplossing met weinig zuur ontstane, nieuwe verbinding gedraagt zich als een gewoon amine.

Tenslotte bereikt het spectrum een definitieve eindwaarde, het is naar kortere golflengten verschoven en vertoont zeer veel analogie met het spectrum van de monoamino verbinding met 3—5 molen HCl. Bij de triaminoverbinding is dit bijv. bij een zoutzuursterkte van 1—2 n HCl het geval. Voegt men nog meer zuur toe, dan blijft het karakter van het spectrum hetzelfde, alleen wordt het in zijn geheel naar grootere log E verschoven. In onderstaande tabel IV zijn de toppen der spectra van de drie in sterk zoutzuur gemeten carbinolbasen opgenomen.

De log E is begrijpelijker wijze niet vermeld.

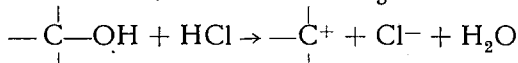
Tabel IV.

	λ in $m\mu$ (in sterk zoutzuur)		
Monoaminoverbinding . . .	262	336	460
Di " " . . .	262	ca. 330	451
Tri " " . . .	262	319	441

De spectra van het monoaminocarbinol in een meer of minder groote hoeveelheid zoutzuur, leeren ons nu, dat de aminogroep zich in dit carbinol *niet* gedraagt als de aminogroepen in de leukobasen. Tevens is uit deze spectra af te leiden, dat de hypothese van Wizinger en Dilthey, als zou het coördinatief onverzadigde, geïoniseerde centrale koolstofatoom bij deze triphenylmethaankleurstoffen, de oorzaak der kleur dezer verbindingen zijn, niet houdbaar is. Immers dan zou bij toevoeging van meer Cl-ionen, de ionisatie worden verminderd, dus

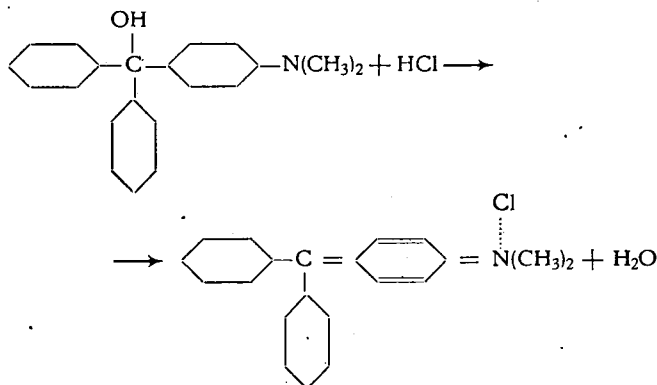
het evenwicht $\text{—C}^+ + \text{Cl}^- \rightleftharpoons \text{—C—Cl}$ naar rechts verschuiven, en daar, gezien hun opvatting, ionisatie een intensivering der kleur tengevolge heeft, zou met meer zuur en het karakter van het spectrum geheel moeten veranderen en naar kortere golflengten verschuiven en de extinctie verminderen. Geen van beide verschijnselen treedt op.

Bovendien zou, na de omzetting



(die dus volgens Wizinger de bathochrome verschuiving van het spectrum tengevolge zou moeten hebben) bovendien nog een zoutvorming aan de basische groep moeten optreden, die eveneens in het spectrum moet te zien zijn, hetzij door optredende hydrolyse, indien met 3—5 molen zuur reeds zoutvorming is opgetreden; hetzij door een hypsochrome verschuiving gepaard gaande met de bekende hydrolyse verschijnselen, bij toevoeging van meer zuur. Ook deze treden niet op.

De conclusie, die wij uit de gegeven curven moeten trekken is deze: er geschiedt met weinig zuur in de carbinolbase één molecule verandering, waaraan zoowel het centrale C-atoom, de $\text{—N(CH}_3)_2$ -groep, alsmede de benzeenkern, die deze groep draagt, deelnemen. Daardoor wordt tevens de homopolaire binding: centraal koolstofatoom-benzeenkern van een ander karakter dan hetzij die in de carbinolbasen of leukobasen, hetzij die in het zoutzure zout der leukobase (c.q. triphenylmethaan of toluen), waar de toppen bij resp. 262, 264 en 261 $m\mu$ op wijzen. De energie-toestand van de een aminogroep dragende benzeenkern in de gekleurde stof is dus een andere, dan die in genoemde andere verbindingen. Op de vraag, hoe in formule met deze feiten is rekening te houden, kan echter geen antwoord worden gegeven. Met Nietzki, Kehrman, Hantzsch, Lifschitz en anderen zouden wij, rekening houdend met de voor de vaste stoffen gevonden analyse, kunnen schrijven:



waarbij wel „qualitatief” de bovenbedoelde verschijnselen, ook die van de optisch niet merkbare hydrolyse, in beeld worden gebracht, doch waardoor zeker niet „quantitatief” wordt weergegeven, hetgeen plaats grijpt, daar bijv. de energie-toestand der chinoid geschreven benzeenkern, zeker niet precies gelijk is aan die van p.benzeenchinon. In herinnering zij slechts gebracht, dat zoowel in toluen als in p-toluidine, de benzeenkernen op dezelfde wijze worden geschreven, doch dat deze zeker niet in denzelfden energie-toestand zijn.

Daar het naar des sprekers meening met de bestaande formuletekens onmogelijk is een juist beeld van de plaatsgrijpende omzetting te geven, mogen hier de verschillende uitbreidingen en verfijningen, die aan de chinoïde-formuleering gegeven zijn, onbesproken blijven.

Door de zuurtoevoeging aan het monoaminocarbinol is er dus een geheel nieuw type van verbinding gevormd, dat met triphenylmethaan niets te maken heeft. Wel bevat deze verbinding nog twee benzoïde phenylkernen. Voeren wij in één dezer phenylkernen, p-standig t.o.v. het centrale koolstofatoom, een

—N(CH₃)₂ groep in, dan zal de invoering van deze aminogroep in de basisstof een sterk bathochrome verschuiving van het spectrum tengevolge hebben. Zooals wij zagen, werd dit inderdaad gevonden.

Voegen wij nu meer zuur aan de oplossing van malachietgroen toe, dan zal van de basische groep een zout worden gevormd, dat bij voldoende groote zuurconcentratie niet meer hydrolytisch gesplitst zal zijn. Het spectrum van dit zout zal nagenoeg gelijk zijn aan dat van de „basisstof”, wat ook inderdaad bleek. (Zie tabel IV). Het zal duidelijk zijn, dat de top liggend bij 615—620 m μ van het malachietgroen-spectrum, bij toevoeging van zuur loodrecht naar omlaag zal verdwijnen, daar het zoutzure zout van malachietgroen in dit gebied niet absorbeert; terwijl, tengevolge van het feit, dat dit zout bij 451 m μ een top heeft, de oorspronkelijke top van malachietgroen bij 425 m μ , bij toevoeging van zuur langzaam naar rechts zal verschuiven, en slechts weinig in extinctie zal veranderen.

Nu moge in herinnering worden gebracht, dat malachietgroen in oplossing blauw-groen is, wat overeenkomt met het feit, dat de bij 615—620 m μ absorbeerende top (complementaire kleur: blauw) bij hogere extinctie ligt dan de bij 425 m μ absorbeerende top (complementaire kleur: geel). Bij toevoeging van zuur zakt echter de top van 615—620 m μ snel, zoodat op een gegeven oogenblik de beide toppen even hoog zullen liggen, de kleur der oplossing is dan groen. Nu is het een bekend feit, dat malachietgroen op wol en op met tannine gebeitste katoen groen verft, waaruit wij m.i. mogen besluiten, dat malachietgroen door zure groepen van de wol chemisch wordt gebonden, en eveneens door de tannine der gebeitste katoen.

Bezien wij nu het kristalvioiolet: Bij de leukobasen en carbinolbasen zagen wij reeds, dat invoering van een tweede p-standige —N(CH₃)₂ groep in de basisstof, tegenover de monoamine-verbinding een hypsochroom-effect had. Bij kristalvioiolet, waar in de

basisstof twee aminogroepen zijn ingevoerd, zien wij t.o.v. malachietgroen hetzelfde — het spectrum is naar kortere golflengten verschoven. Toch is kennelijk de kwestie hier niet geheel vergelijkbaar met die bij de leuko- en carbinolbasen, daar ook het spectrum hierbij ietwat van karakter is veranderd, getuige bijv. de vierde top, die is ontstaan. Het is niet geheel onwaarschijnlijk, dat de onsymmetrische bouw en de bijzondere energie-toestand van een deel van het basis-molecule dezer kleurstoffen, vergeleken bij de basisstof der leukobasen of carbinolbasen, resulteert in een andere onderlinge beïnvloeding der groepen. Te weinig materiaal is nog voorhanden om hierop nader in te gaan.

Wel is het gedrag van kristalvioiolet met zuur geheel in overeenstemming met het voorgaande. Voegt men zuur toe aan een oplossing van kristalvioiolet, dan zullen zich op een gegeven oogenblik drie stoffen in oplossing bevinden: kristalvioiolet, haar monozoutzure zout en haar dizoutzure zout. Daar het spectrum van het monozoutzure zout ongeveer gelijk zal zijn aan het spectrum van malachietgroen, en van het dizoutzure zout nagenoeg gelijk aan dat van de monoaminoverbinding in zuur, zal men o.a. waarnemen, dat de top van kristalvioiolet bij 590 m μ zakt, maar bovendien naar rechts verschuift, gedachtig aan het feit, dat malachietgroen een top heeft bij 615—620 m μ . In de fig. 5 waarin de spectra van kristalvioiolet waaraan verschillende hoeveelheden zoutzuur zijn toegevoegd, zijn opgenomen, is dit ten duidelijkste te zien. Is tenslotte alle kristalvioiolet in „malachietgroen” omgezet, dan zal deze top ook loodrecht naar beneden dalen en tenslotte zal het spectrum nagenoeg gelijk worden aan dat van de monoamino-carbinol in-zuur.

De aandacht moge er nog op gevestigd worden, dat sterk zuur in tegenstelling tot de leukobasen, bij de carbinolbasen op de ligging der spectra een sterke verhooging der extinctie tengevolge heeft. Het is niet geheel onwaarschijnlijk, dat de bijzondere

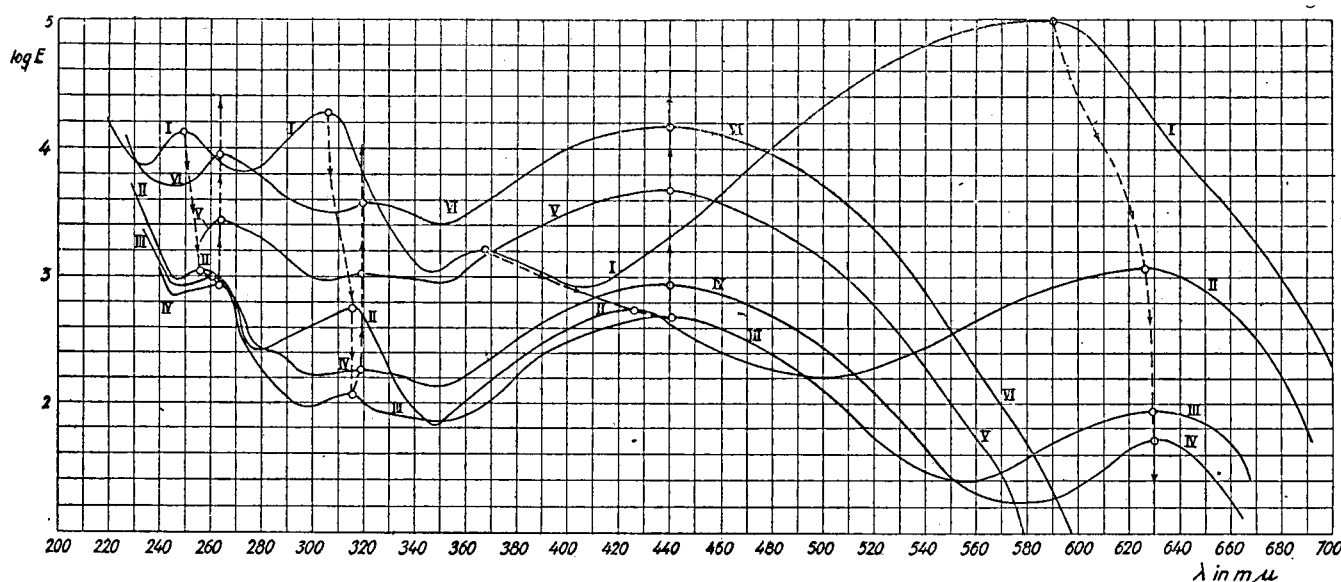


Fig. 5.

I =	kristalvioiolet in water
II =	" " 0.1 n HCl
III =	" " 1 n HCl
IV =	" " 2 n HCl
V =	" " 6 n HCl
VI =	" " 12 n HCl

energie-toestand, waarin zich een deel dezer gekleurde moleculen bevindt, hiervan de oorzaak is. Een verklaring hiervoor te geven, is mij nog niet mogelijk.

Het hierboven beschreven onderzoek is in samenwerking met de heeren Ir. R. Bakker, drs. J. C. van Kerkhof en Dr. K. A. de Vries verricht. Te gelegener tijd zullen over de verschillende onderzoekingen gedetailleerder mededeelingen worden gedaan.

Discussie:

Prof. Holleman vraagt: „Wat zijn sluitende curven”. Hieronder worden verstaan absorptiespectrallijnen, die bij meting van oplossingen van verschillende concentraties een vloeiend verloop hebben. Dergelijke oplossingen voldoen dan aan de wet van Lambert-Beer.

Dr. J. van Alphen vraagt: Hoe is Uw oordeel over de resonantiethorie in verband met de triphenylmethaan kleurstoffen? Naar de meening van Dr. Ir. Heertjes is onze kennis over de zich hier afspelende verschijnselen nog te ontoereikend om een opstelling van een definitieve theorie mogelijk te maken.

Prof. Wibaut brengt in het midden: „U verworpt dus de theorie van Wizinger en Dillthey van de behandelde triphenylmethaan kleurstoffen? Het antwoord is bevestigend. Dit is voor den vrager een opluchting. Vervolgens zegt Prof. Wibaut: De bestaande schrijfteekens voor de organisch-chemische verbindingen zijn onvoldoende om weer te geven welke veranderingen zich in de moleculen afspelen. De spreker is het hiermede eens en meent dat men voor de weergave van de zich afspelende verschijnselen gebruik zal moeten maken van teekens, die teruggrijpen tot de electronen. De derde vraag van Prof. Wibaut luidde: „Kan een formule ooit een spectrum quantitatief weergeven?” Volgens spreker geeft de formule van Hantzsch het spectrum wel kwalitatief, doch niet quantitatief weer.

Delft, Laboratorium voor Chemische Technologie der Technische Hoogeschool, September 1941

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.

Vervolg van blz. 205.

§ 11. Verband tusschen volta- en galvanipotentiaalverschil. Aanvaarden we de aanwezigheid van χ -potentialsprongen aan de vrije fasenoppervlakken als een realiteit, dan volgt uit de omstandigheid, dat het potentiaalverschil tusschen het binnenste van twee aan elkaar grenzende fasen I en II even groot gevonden moet worden, wanneer we „binnen-

door” of „buitenom” van I naar II gaan, een eenvoudig verband tusschen galvanipotentiaalverschil: het verschil tusschen beide moet gelijk zijn aan het verschil der χ -sprongen aan de vrije fasenoppervlakken. In de schrijfwijze van Lange c.s. wordt dit als volgt geformuleerd (zie echter het slot van noot⁵⁴): de potentiaal (weer t.o.v. een potentiaal 0 in het oneindige) in een punt vlak buiten fase I, op zoodanigen afstand van het vrije oppervlak, dat de roosterkrachten en de door het ion geïnduceerde beeldkracht practisch nul zijn (dit is een afstand van bijv. 10^{-4} cm: zie⁵⁹); vgl. ook²⁷), p. 4) is φ , de overeenkomstige potentiaal boven fase II φ_{II} , verder worden met χ_I resp. χ_{II} de verschuivingspotentialsprongen aan de vrije oppervlakken van I en II weergegeven (positief genomen, indien de potentiaal van buiten naar binnen toeneemt). De bovengenoemde gelijkheid der potentiaalverschillen „binnendoor” en „buitenom” kan nu geformuleerd worden:

$$\varphi - \varphi_{II} = \chi_I + \varphi - \varphi_{II} - \chi_{II} \dots (23)$$

of, met de ook in (6) (§ 4) gebruikte schrijfwijze,

$$\Delta\varphi_{I/II} = \chi_I + \Delta\varphi_{I/II} - \chi_{II} \dots (24)$$

Hierin stelt $\Delta\varphi_{I/II}$ het „inwendige” galvanipotentiaalverschil⁶⁰), $\Delta\varphi_{I/II}$ het „uitwendige” voltapotentiaalverschil tusschen de fasen I en II voor. Terwijl het eerste volgens formule (6) door het verschil der μ 's van het „potentiaalbepalend ion” in beide fasen wordt vastgelegd en voor twee bepaalde fasen een van den oppervlaktetoestand onafhankelijke waarde bezit (verg. hierbij Gurney¹¹), p. 199), is dit voor het laatste niet het geval: het voltapotentiaalverschil is afhankelijk van de aan de vrije fasenoppervlakken voorkomende χ -potentialsprongen, het overschot aan vrije positieve resp. negatieve ladingen, dat dit potentiaalverschil tengevolge heeft, stelt zich feitelijk zoo in, dat aan betrekking (24) voldaan wordt. Het is dus begrijpelijk, dat de waarden, die voor het voltapotentiaalverschil een bepaalde combinatie gevonden worden, ook bij toepassing van nauwkeurige meetmethodes van geval tot geval aanmerkelijk

⁵⁹) W. Schottky en H. Rothe, Handb. d. Exper. Physik (Wien-Harms), Bd. 13 (2), 145 (1928).

⁶⁰) Het lijkt ons van belang hier het volgende op te merken. Volgens de moderne metaaltheorie (zie noot⁵²)) stelt zich bij contact tusschen twee metalen een zoodanige toestand in, dat de „bovenste” energieniveaus der electronen even hoog liggen. Dien-tengevolge is er een verschil in potentiaalhoogte tusschen de „bodems” der potentiaalkuilen. Ook dit verschil wordt wel als het „inwendige” contactpotentiaalverschil tusschen beide metalen aangeduid (zie bijv. bij Borelius⁴⁰), p. 473; de Boer⁵⁰), p. 25; verg. ook Dorgelo⁶¹), p. 42/43). Deze potentiaal-sprong, die met den overgang der vrije valentieelectronen van het eene metaal naar het andere slechts indirect te maken heeft, en naar ons gevoel de arbeid weergeeft, die noodig zou zijn om een electron „in rust” van het eene metaal naar het andere te brengen, heeft voor het ons hier bezig houdende vraagstuk geen directe betekenis en is, voor zoover wij meenen te zien, niet gelijk aan het boven besproken „galvanipotentiaalverschil”.

Deze conclusie sluit zich onmiddellijk aan bij de in bovengenoemde noot naar voren gebrachte opvatting, dat de „diepte” van den potentiaalkuil niet zonder meer als de χ -potentialsprong aan de oppervlakte van het metaal kan worden beschouwd. Volgens een noot op pag. 276 van het artikel van Lange en Koenig⁷) krijgt men echter den indruk, dat deze auteurs deze opvatting niet onderschrijven en de identiteit van „galvanipotentiaalsprong” en „inwendig contactpotentiaalsprong” (zooals zoo juist gedefinieerd) niet verwerpen.

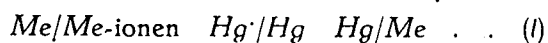
⁶¹) H. B. Dorgelo, Electriciteit, Collegedictaat, Delft (Uitg. Waltman).

kunnen verschillen als gevolg van verschillen in den „toestand” der vrije oppervlakken der fasen (aanwezigheid eener geadsorbeerde film, etc.), welke verschillen in χ met zich mede brengen.

§ 12. *Emk. van een galvanische cel als „som” van een aantal voltapotentiaalsprongen. Berekening van den voltapotentiaalsprong bij de combinatie metaal-ionenoplossing.* Keeren we nu terug tot de emk. eener galvanische cel, dan zal het duidelijk zijn, dat deze zoowel gelijk is aan de som der galvan- als aan die der voltapotentiaalsprongen tusschen de aan elkaar grenzende fasen, waaruit de cel bestaat. Immers, volgens § 3 en § 6 moeten we onder de emk. van een willekeurige cel $A/A^+ B^+/B$ verstaan het verschil der potentialen φ in het „inwendige” der beide uiteinden A . Ieder dezer potentialen verschilt echter *hetzelfde* bedrag χ van de potentiaal ψ vlak buiten de uiteinden (we veronderstellen, dat de oppervlaktetoestand van beide uiteinden dezelfde is: zie § 11), en de emk. van het element is dus ook gelijk aan het verschil dezer beide ψ -potentialen. Dit laatste verschil is vanzelfsprekend gelijk aan de som (in de juiste richting genomen) der voltapotentiaalsprongen aan de afzonderlijke phasengrenzen. M.a.w., naast vergelijking (15) van § 6 geldt eveneens

$$\text{emk. der cel } \{A/A^+ B^+/B\} = \Delta\psi_{A/A^+} - \Delta\psi_{B^+/B} + \Delta\psi_{B/A} \quad (25)^{62}$$

Een onderverdeeling der emk. in de afzonderlijke voltapotentiaalsprongen is nu voor vele galvanische cellen met behulp van ter beschikking staande experimentele gegevens (zie § 9) mogelijk. Klein en Lange, die $\Delta\psi_{\text{Hg}/\text{Hg}^+}$ direct gemeten hebben, berekenden met behulp van deze waarde de overeenkomstige potentiaalsprongen $\Delta\psi_{\text{Me}/\text{Me}^+}$ voor een groot aantal andere combinaties Me/Me^+ -ionen ($\text{Me} = \text{metaal}$) uit de emk. der cellen



Hierbij was dus $\Delta\psi_{\text{Hg}/\text{Hg}^+}$ bekend, terwijl de waarden van $\Delta\psi_{\text{Hg}/\text{Me}}$ hetzij aan de literatuur ontnomen werden (deze procedure werd in het eerste desbetreffende artikel ⁹⁾ [tabel 7] gevolgd), hetzij door henzelf bepaald waren ⁶³⁾ (in een tweede artikel ¹⁰⁾ [tabel 1]). Een aantal der op deze wijze berekende waarden voor $\Delta\psi_{\text{Me}/\text{Me}^+}$ zijn in de hieronder volgende tabel I vereenigd (kolom II en III); ook de op analoge wijze gevonden waarde voor den voltapotentiaalsprong der normaal-waterstofelectrode is opgenomen.

Onmiddellijk valt het aanmerkelijke verschil tusschen beide reeksen waarden op. Dit vindt zijn oorzaak in het verschil der voor $\Delta\psi_{\text{H}_2/\text{H}^+}$ gebruikte waarden. Bij de combinatie $\text{Pt}, \text{H}_2/\text{H}^+$ is dit vooral opvallend: het is echter welbekend, dat de electronen-

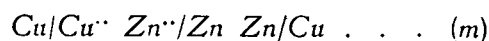
Tabel I.

Kolom I.	Tweefasensysteem Me/Me^+ -ionen.				
Kolom II.	Absolute normaal-voltapotentiaal $\Delta\psi_{\text{Me}/\text{Me}^+}$ volgens Klein-Lange ⁹⁾ .				
Kolom III.	Absolute normaal-voltapotentiaal $\Delta\psi_{\text{Me}/\text{Me}^+}$ volgens Klein-Lange ¹⁰⁾ .				
Kolom IV.	Normaal-potentiaal volgens Scarpa ¹³⁾ = verschil der absolute normaal-voltapotentialen $\Delta\psi_{\text{Me}/\text{Me}^+} - \Delta\psi_{\text{Pt}, \text{H}_2/\text{H}^+}$.				
Kolom V.	Normaal-potentiaal volgens de electrochemische spanningsreeks.				
I	II	III	IV	V	
K/K ⁺	—0.63	—0.13	—0.6	—3.1 (ongeveer)	
Zn/Zn ²⁺	+0.08	—0.03	—0.3	—0.76	
Fe/Fe ²⁺	—0.75	—0.45	—0.5	—0.43	
Ni/Ni ²⁺	—0.82	—0.15	—0.3	—0.22	
Sn/Sn ²⁺	—0.11	+0.16	+0.01	—0.10	
Pt, H ₂ /H ⁺	—2.05	—0.13	0	0	
Cu/Cu ²⁺	+0.59	+0.27	+0.01	+0.34	
Hg/Hg ²⁺	+0.69	+0.69	+1.4	+0.80	
Ag/Ag ⁺	+0.53	+0.75	+0.3	+0.80	
Au/Au ³⁺	+1.11	+1.43		+1.50	

uittree-arbeid bij platina door gasopneming zeer sterk beïnvloed wordt en verschillen van eenige volts kan vertoonen (zie bijv. ⁴⁰⁾, p. 450). De het laatst gevonden getallen van kolom III zal men als de waarschijnlijker moeten beschouwen ⁶⁴⁾. De getallen in kolom IV zijn afkomstig van Scarpa ¹³⁾: deze zijn uit de getallen der electrochemische spanningsreeks verkregen door hiervan de waarde van het voltapotentiaalverschil $\text{Pt}, \text{H}_2/\text{Me}$ af te trekken: zooals men zich (bijv. met behulp van formule (12) in § 5) gemakkelijk zal kunnen duidelijk maken, stellen zijn getallen feitelijk het verschil der absolute normaal-voltapotentialen $\Delta\psi_{\text{Me}/\text{Me}^+} - \Delta\psi_{\text{Pt}, \text{H}_2/\text{H}^+}$ voor, of, hetgeen men ook kan zeggen, de normaal-potentiaal Me/Me^+ bij veronderstelling, dat de absolute waarde der voltapotentiaalsprong bij de normaal-waterstofelectrode nul is. Scarpa noemt deze grootheid de „reële normaal-potentiaal” der combinatie Me/Me^+ . Zijn getallen zouden dus van de door Klein en Lange gevondene met een constant bedrag moeten verschillen. Dit blijkt niet het geval te zijn, wat wel weer op rekening van verschillen in de bij de berekening gebruikte Pt/Me -voltapotentiaalverschillen geschoven moet worden.

Tenslotte zijn in kolom V voor de combinaties van kolom I de gebruikelijke normaal-potentiaalwaarden volgens de electrochemische spanningsreeks opgenomen. Zij wijken van de getallen in de vorige kolommen ten deele aanmerkelijk af, hetgeen op grond van de voorafgaande beschouwingen niet behoeft te verwonderen: men zij in dit verband nog in het bijzonder naar het onder § 6 medegedeelde verwezen.

Passen we nu bijv. de gegevens uit tabel I op het normale Daniëll-element



⁶⁴⁾ In de oorspronkelijke tabellen 7 en 1 der artikelen ⁹⁾ en ¹⁰⁾ staan ook eenige $\Delta\psi_{\text{Me}/\text{Me}^+}$ -waarden, die uit metingen van Andauer en Lange ⁴¹⁾, en andere, die uit vroegere soortgelijke metingen van Guyot ⁶⁵⁾ met behulp der door Klein en Lange gebruikte metaal/metaal-voltapotentiaalverschillen zijn afgeleid. Eerstgenoemde (voor de combinaties Cu/Cu^{2+} en Ag/Ag^+) zijn slechts 0,07 Volt lager dan de overeenkomstige waarden van Klein en Lange in hun tweede artikel. Voor de uit de metingen van Guyot afgeleide getallen bedragen de afwijkingen eenige tienden volt.

⁶²⁾ In deze betrekking is het voltapotentiaalverschil aan de grens der beide electrolyten buiten beschouwing gelaten, evenals vroeger (zie noot ²²⁾) de diffusiepotentiaalsprong tusschen beide electrolyten. Dit is op grond der in noot ⁴⁸⁾ vermelde metingen van Andauer, Klein en Lange, welke tot een gelijken χ -sprong aan het oppervlak der beide oplossingen doet besluiten, geoorloofd en wordt door de genoemde onderzoekers zoo gedaan.

⁶³⁾ De voltapotentiaalverschillen $\Delta\psi_{\text{Hg}/\text{Me}}$ werden hier verkregen als het verschil der direct gemeten waarden $\Delta\psi_{\text{Hg}/\text{Ag}^+}$ en $\Delta\psi_{\text{Me}/\text{Ag}^+}$ in de combinaties $\text{Hg}/\text{Ag}/\text{Ag}^+$ resp. $\text{Me}/\text{Ag}/\text{Ag}^+$: zie Klein-Lange ⁴²⁾.

toe, dan volgt voor de som der beide eerste volta-potentiaalsprongen uit de getallen van resp. kolom II, III en IV de waarden

$$0,59 - 0,08 = 0,51 \text{ Volt (kolom II)}$$

$$0,27 + 0,03 = 0,30 \text{ Volt (kolom III)}$$

$$0,01 + 0,3 = 0,31 \text{ Volt (kolom IV).}$$

Aangezien de emk. van het element 1.1 volt bedraagt (verschil der Cu/Cu^{++} en Zn/Zn^{++} -waarden uit kolom V), moet ongeveer 0.6 à 0.8 volt op rekening van het voltapotentiaalverschil tusschen zink en koper gesteld worden. Dit is dus een aanmerkelijk gedeelte der totale emk.⁶⁵). Zooals uit § 11 duidelijk zal zijn, kan hieruit zonder meer niet tot een eveneens aanmerkelijk galvanipotentiaalverschil tusschen beide metalen besloten worden. Dit zou het geval zijn, indien de χ -potentiaalsprongen aan de vrije oppervlakken van zink en koper nul waren of althans nagenoeg gelijk. Hierover valt echter voorshands niets bepaalds te zeggen. Lange en Nagel⁶⁶) vinden het waarschijnlijk, dat galvan- en volta-potentiaalverschil van twee metalen dezelfde orde van grootte (tot zoo ongeveer 1 volt) bezitten en het eerste dus ook een belangrijk deel der emk. van een galvanische cel vormt⁶⁷).

§ 13. *Verband tusschen voltapotentiaalverschil en ionen- (electronen-) uittree-arbeid. Berekening der oppervlaktepotentiaalsprong voor water.* Wij willen nu nog terugkomen op het in § 10 vermelde feit, dat het in een bepaald geval, nl. voor water, mogelijk is geweest tot een schatting van de grootte van den χ -potentiaalsprong aan het oppervlak te komen (Verwey²⁹)³⁰). Hiertoe moeten we eerst het verband tusschen het voltapotentiaalverschil tusschen twee fasen en de uittree-arbeiden van het potentiaal-bepalend ion uit deze fasen vastleggen. Uit de omstandigheid, dat de totale (chemische + elektrische) potentiaal η (zie § 4) bij overbrengen van een potentiaal-bepalend ion i (eventueel dus het electron) van een fase I naar een daarmee in evenwicht zijnde fase II niet verandert, volgt, dat de som van

(a) de arbeid, noodig om het ion te brengen van een punt binnen fase I tot een punt onmiddellijk buiten deze fase, waar de roosterkrachten en de door het ion geïnduceerde beeldkracht praktisch nul zijn en de potentiaal ψ heerscht (zie begin § 11);

(b) de arbeid voor het transport van het ion van dit punt naar een overeenkomstig punt vlak buiten fase II met potentiaal ψ_{II} ;

(c) de arbeid voor het transport van het ion vanuit dit laatste punt naar een punt binnenin fase II

nul moet zijn. Hierin stelt (b) de „electrische arbeid” ter overwinning van het voltapotentiaalverschil tusschen beide fasen I en II voor, dat is $-e \cdot \Delta\psi_{III}$ voor een positief ion⁶⁸). (a) (en analoog (c)) kun-

nen we ons gesplitst denken in een „chemisch” deel $-I\mu_i$, dat de wisselwerking tusschen het ion en de hem in het rooster omgevende ionen in rekening brengt (de arbeid ter overwinning der beeldkracht is hierin verrekend: verg. bij Lange en Koenig⁷), p. 271), en in een „electrisch” deel $-e \cdot \chi_i$, hetgeen dient om het ion door den potentiaalsprong χ_i aan het oppervlak der fase te brengen⁶⁹). Voor een op zichzelf staande fase, die niet door „vrije ladingen” tot een bepaalden potentiaal is opgeladen (dus voor het geval $\psi = 0$) stelt (a) dan ook den totalen arbeid voor, noodig om het ion uit het binnenste der fase naar „het oneindige” buiten de fase (een afstand van 10^{-4} cm van het oppervlak is practisch voldoende) te brengen. M.a.w., het is de *ware uittree-arbeid* uit de desbetreffende fase, door Lange aangegeven als $-I\chi_i$ (verg. ²⁴). We hebben dus

$$-I\chi_i - e \cdot \Delta\psi_{III} + II\chi_i = 0 \quad \dots (26)$$

waaruit volgt

$$\Delta\psi_{III} = \frac{II\chi_i - I\chi_i}{e} \quad \dots (27)$$

of in woorden: het voltapotentiaalverschil tusschen twee met elkaar contact makende fasen is gelijk aan het verschil der ware uittree-arbeiden van het potentiaal-bepalend ion uit deze fasen, gedeeld door de elementaire lading van het ion (verg. ¹⁹). Bij Lange c.s. heet $I\chi_i$ „das reale Potential” van het ion i , die met de chemische potentiaal $I\mu_i$ en met den oppervlaktepotentiaalsprong χ_i volgens het bovenstaande verbonden is door de betrekking

$$I\chi_i = I\mu_i + e \cdot \chi_i \quad \dots (28)$$

Uit deze betrekking kan (27), met behulp van betrekking (24) in § 11 en (6) in § 4 ook onmiddellijk worden afgeleid.

Het door (27) gegeven verband tusschen volta-potentiaalverschil en uittree-arbeid van het potentiaal-bepalend ion is voor metaal—metaal-combinaties, waar het electron als zodanig fungeert, in eenige onderzoeken direct experimenteel bevestigd (lit. in ⁴⁰): zoo vond Glasoe⁷⁰) voor het volta-potentiaalverschil tusschen in hoogvacuum ontgast electrolytisch ijzer en nikkel met de Kelvin-methode (zie § 9) 0.20 ± 0.01 volt, terwijl het verschil der electronen-uittree-arbeid (fotoelectrisch gemeten) 0.200 volt bedroeg ($-F_{Fe}\chi_{Fe}$ was 4.662 volt, $-N_{Ni}\chi_{Ni}$ 4.862 volt). De overeenkomst is hier dus zeer fraai⁷¹).

Past men nu (27) toe op de combinatie {metaal/oplossing zijner ionen}, dan is dus het voltapotentiaalverschil tusschen metaal en oplossing gelijk aan het

⁶⁹) χ wordt positief gerekend, indien de potentiaal van buiten naar binnen toeneemt, zooals reeds in § 11 is medegedeeld.

⁷⁰) G. N. Glasoe, Physic. Rev. 37, 102 (1931).

⁷¹) Eigenlijk kan bij twee metalen alleen bij het absolute nulpunt een ondubbelzinnige vervulling van betrekking (27) tusschen voltapotentiaalverschil en uittree-arbeiden der electronen verwacht worden. Alleen onder die omstandigheden moet men zich den potentiaalkuil binnen het metaal (verg. ⁵²) tot een scherp gedefinieerde hoogte opgevuld denken, zoodat ook de uittree-arbeid een zeer bepaalde waarde heeft. Bij hogere temperatuur komen echter ook electronen met hogere kinetische energie voor, zoodat het „niveau” der electronen met maximale kinetische energie minder scherp bepaald is en hetzelfde dus ook van den uittree-arbeid geldt.

⁷²) H. B. Wahlin en L. V. Whitney, Physic. Rev. 50, 735 (1936).

⁶⁵) J. Guyot, Ann. phys. 2, 506 (1924).

⁶⁶) Men zie de door Klein en Lange in ⁹), p. 582 resp. ¹⁰), p. 564 gegeven graphische voorstellingen van het voltapotentiaalverloop in deze en eenige andere cellen. Verder verg. men de getallen aan het slot van dit artikel.

⁶⁷) Makishima heeft in ¹⁴) waarden voor de „Einzelpotentiale” Me/Me^+ berekend: hierop komen wij in § 14 terug.

⁶⁸) $\Delta\psi_{III}$ staat voor $I\psi - II\psi$ (verg. formule (6) in § 4).

verschil in uittree-arbeid der metaalionen uit deze beide fasen, in formule:

$$\Delta\psi_{\text{Me}/\text{Me}^+} = \frac{\alpha_{\text{Me}^+} - \text{Me}^+ \alpha_{\text{Me}^+}}{e} \quad (29)$$

waarin, in analogie met verg. (7) in § 5 α_{Me^+} op de ionen in de oplossing, $\text{Me}^+ \alpha_{\text{Me}^+}$ op die in het metaal slaat. In (29) stelt dus $\Delta\psi_{\text{Me}/\text{Me}^+}$ de door Klein en Lange berekende „absolute normaal-voltapotentiaal” van het metaal voor, waarvan er een aantal in tabel I (§ 12) vereenigd zijn. Ter berekening van $-\text{Me}^+ \alpha_{\text{Me}^+}$, de uittree-arbeid van het ion uit het metaal, denken we ons eerst een metaalatoom door sublimatie uit het metaal verwijderd, daarna dit atoom geïoniseerd en het electron weer in het metaal teruggebracht (verg. Robinson en Hutchisson³⁾; Klein en Lange⁹⁾ 10); Verwey²⁹⁾ 30); Makishima¹⁴⁾; Wahlin en Whitney⁷²⁾; Bijvoet⁷³⁾). Identificeeren we gemakshalve vrije energie met energie (verg. ⁹⁾ 73); voor een exactere berekening zie men ¹⁴⁾ 29) 30)) en stellen we de sublimatie-energie van een metaalatoom voor door S_{Me} , de ionisatie-arbeid door I_{Me} , de electronen-uittree-arbeid door $-\text{Me}^+ \alpha_{\text{Me}^+}$, dan geldt dus bij benadering

$$-\text{Me}^+ \alpha_{\text{Me}^+} = S_{\text{Me}} + I_{\text{Me}} + \text{Me}^+ \alpha_{\text{Me}^+} \quad (30)$$

$-\text{Me}^+ \alpha_{\text{Me}^+}$ kan dus voor een aantal metalen, waarvoor de desbetreffende grootheden in het rechterlid van (30) bekend zijn, met een zekeren graad van nauwkeurigheid berekend worden: zoo gevonden waarden geven tabel 8 in ⁹⁾ en tabel 3 in ⁴²⁾ 74). Uit het verschil $(-\text{Me}^+ \alpha_{\text{Me}^+} - e \cdot \Delta\psi_{\text{Me}/\text{Me}^+})$ volgt dan volgens verg. (29) de ware uittree-arbeid van het metaalion uit zijn waterige oplossing $-\alpha_{\text{Me}}$. Deze grootheid, die bij gelijkstelling van energie en vrije energie ook als „reële” of „absolute” hydratatiwarmte kan worden opgevat en als zoodanig door Klein en Lange⁹⁾ 10) met de letter W is aangegeven, is door hen voor een aantal metaalionen op deze wijze berekend en getabelleerd: zie ⁹⁾, tabel 8; ¹⁰⁾, p. 565 76).

De absolute hydratatie-energie, of dus de ware uittree-arbeid van het Me -ion uit de waterige oplossing, $-\alpha_{\text{Me}}$, omvat nu volgens verg. (28) het „chemische” gedeelte $-\mu_{\text{Me}}$ en de arbeid $-e \cdot \chi_{\text{H}_2\text{O}}$, verbruikt om het ion door den aan het wateroppervlak staanden $\chi_{\text{H}_2\text{O}}$ -potentialsprong te brengen. De chemische hydratatie-energie, dus de wisselwerkingsenergie tusschen het ion en de het omgevende watermoleculen,

⁷³⁾ J. M. Bijvoet, Chem. Weekblad 37, 689 (1940).

⁷⁴⁾ Een directe experimentele bepaling der ionen-uittree-arbeid voor Wo en een toetsing van betrekking (30) geven Wahlin en Whitney⁷²⁾; voor Mo Wahlin en Reynolds⁷⁵⁾.

⁷⁵⁾ H. B. Wahlin en J. A. Reynolds, Physic. Rev. 48, 751 (1935).

⁷⁶⁾ De omstandigheid, dat in ⁹⁾ en ¹⁰⁾ verschillende waarden voor de electronen-uittree-arbeiden der metalen gebruikt waren, hetgeen een verschil in de $\Delta\psi_{\text{Me}/\text{Me}^+}$ waarden voor een bepaald metaal in beide publicaties met zich medebracht (zooals in de kolommen II en III van onze tabel I tot uiting komt), valt weg voor de volgens de bovenaangegeven wijze berekende absolute hydratatie-energieën der ionen, omdat de electronen-uittree-arbeid van het beschouwde metaal zowel bij de berekening van $\Delta\psi_{\text{Me}/\text{Me}^+}$ wordt gebruikt (nl. uit de emk. van cel (I) in § 12) als bij die van $-\text{Me}^+ \alpha_{\text{Me}^+}$ volgens verg. (30): bij het aftrekken $-\text{Me}^+ \alpha_{\text{Me}^+} - e \cdot \Delta\psi_{\text{Me}/\text{Me}^+}$ valt dtg. deze uittree-arbeid weg.

is door verschillende onderzoekers langs verschillende wegen berekend: men zie bijv. ⁷⁷⁾; verder ²⁹⁾, waarin de door Verwey gevolgde methode wordt beschreven.

Wat deze laatste betreft, moge hier worden volstaan met de opmerking, dat de som der absolute hydratatiwarmtes van een positief en een negatief ion even groot is als de som der overeenkomstige chemische hydratatiwarmtes, nl. gelijk aan de hydratatiwarmte van het uit hen gevormde zout: dit is een gevolg van het feit, dat de „oppervlaktearbeid” voor beide ionen gelijk, maar tegengesteld van teeken is. Ter berekening van $-\mu_{\text{Me}}$ is het dus noodig de hydratatiwarmte van binaire zouten MeX op geschikte wijze in de gedeelten $-\mu_{\text{Me}}$ en $-\mu_{\text{X}}$ te splitsen. Hiervoor zij naar het genoemde artikel verwezen. Zooals reeds boven gezegd, is hierin en in ³⁰⁾ ook de correctie voor overgang op de vrije energie aangebracht. Zoo kan dus van $(-\text{Me}^+ \alpha_{\text{Me}^+} - e \cdot \Delta\psi_{\text{Me}/\text{Me}^+})$ de chemische hydratatie-energie $-\mu_{\text{Me}}$ van het ion worden afgetrokken en als resterend bedrag de arbeid $-e \cdot \chi_{\text{H}_2\text{O}}$ worden verkregen: op deze wijze berekent Verwey in ³⁰⁾ met behulp van gegevens voor de ionen Na^+ , K^+ en Ag^+ waarden voor $\chi_{\text{H}_2\text{O}}$ van resp. -0.51 , -0.49 en -0.42 volt ⁷⁸⁾.

§ 14. *Electrochemische normaal-spanning en emk. van een galvanische cel, uitgedrukt in hydratatie-energie, sublimatie-energie en ionisatie-energie der desbetreffende metaalionen (-atomen).* Onder gebruikmaking van uitdrukking (27) voor het volta-potentiaalverschil als het verschil der uittree-arbeiden van het potentiaalbepalend ion in beide met elkaar in contact staande fasen willen we tenslotte nog de normaal-potentiaal ${}^{\circ}\epsilon_A$ van een metaal A , zooals deze door de electrochemische spanningsreeks gegeven wordt, dat is dus de emk. van de galvanische cel

$$A/A^+ \quad H^+/H_2, Pt \quad Pt/A \quad \dots \quad (f)$$

(verg. § 3) van uit dit gezichtspunt bekijken en in de in de vorige § ingevoerde grootheden uitdrukken (we zullen hierbij weer geen onderscheid maken tusschen energie en vrije energie).

We schrijven dus (verg. betrekking (25) in § 12):

$${}^{\circ}\epsilon_A = \Delta\psi_{A/A^+} - \Delta\psi_{\text{Pt}, H_2/H^+} + \Delta\psi_{\text{Pt}/A} \quad (31)$$

Hierin is dus volgens (29) [verg. de analoge uitdrukking voor $\Delta\psi_{A/A^+}$ in (7) (§ 5)]:

$$\Delta\psi_{A/A^+} = \frac{\alpha_{A^+} - A^+ \alpha_{A^+}}{e} \quad (32)$$

waarin weer $-\alpha_{A^+}$ resp. $-A^+ \alpha_{A^+}$ de reële uittree-arbeiden van een A -ion uit oplossing resp. metaal voorstellen. In verband met betrekkingen (28) en (30) kunnen we hiervoor schrijven

⁷⁷⁾ A. E. van Arkel en J. H. de Boer, Chemische Binding als Electrostatisch Verschijnsel (Amsterdam 1930), p. 210; Franse uitgave (Paris 1936), p. 229.

⁷⁸⁾ De aan het slot van § 10 vermelde conclusie betreffende de aanwezigheid van een χ -potentialsprong aan de oppervlakte van een zout als AgJ is onmiddellijk op betrekking (28) gebaseerd: geschat wordt nl., dat de μ -waarden voor beide ionen van dezelfde orde van grootte zijn. In verband met het genoemde verschil in uittree-arbeid $-\alpha$ leidt dit tot de aanwezigheid van den genoemden χ -potentialsprong. Zie ook H. de Bruyn, Rec. trav. chim. 61, 193 (1942).

$$\Delta\psi_{A/A} = \frac{\mu_A + e \cdot \chi_{H_2O} + S_A + I_A + A^{\alpha}\theta}{e} \quad (33)$$

waarin de letters dus de volgende beteekenis hebben:

- $-\mu_A$ „chemische” hydratatieenergie van ion A^+
- χ_{H_2O} oppervlakte-potentiaalsprong der ionenoplossing
- S_A sublimatieenergie van metaal A
- I_A ionisatieenergie van een atoom A
- $-A^{\alpha}\theta$ elektronen-uittree-arbeid van metaal A
- e elementaire lading.

De potentiaalsprong $\Delta\psi_{Pt, H_2/H}$ kunnen we volgens (29) formeel schrijven

$$\Delta\psi_{Pt, H_2/H} = \frac{\alpha_H - Pt, H_2^{\alpha}H}{e} \quad (34)^{79},$$

waarin dus $-\alpha_H$ resp. $-Pt, H_2^{\alpha}H$ de uittree-arbeiden van het ion H^+ uit de oplossing resp. het met waterstof verzadigde platina voorstellen. De laatste grootheid kunnen we ons in analogie met het voorgaande geval opgebouwd denken uit de „verdampingswarmte” van een atoom waterstof uit het met waterstof verzadigde platina S_H + de ionisatieenergie van het waterstofatoom I_H — de elektronen-uittree-arbeid uit platina, $-Pt^{\alpha}\theta$ (verg. ⁷⁷). Voor dezen potentiaalsprong kunnen we dus in analogie met (33) schrijven:

$$\Delta\psi_{Pt, H_2/H} = \frac{\mu_H + e \cdot \chi_{H_2O} + S_H + I_H + Pt^{\alpha}\theta}{e} \quad (35)$$

Tenslotte is de voltapotentiaalsprong tusschen platina en metaal A gelijk aan het verschil der elektronen-uittree-arbeiden (gedeeld door de elementaire lading):

$$\Delta\psi_{Pt/A} = \frac{Pt^{\alpha}\theta - A^{\alpha}\theta}{e} \quad (36)^{80}$$

Voor de totale emk. van cel (f), dat is dus de normaal-potentiaal ${}_0\varepsilon_A$ van metaal A volgens de electrochemische spanningsreeks, krijgen we dus uit (33) — (35) + (36):

$${}_0\varepsilon_A = \frac{\{\mu_A + e \cdot \chi_{H_2O} + S_A + I_A + A^{\alpha}\theta\} - \{\mu_H + e \cdot \chi_{H_2O} + S_H + I_H + Pt^{\alpha}\theta\} + \{Pt^{\alpha}\theta - A^{\alpha}\theta\}}{e} \quad (37)$$

hetgeen zich laat vereenvoudigen tot

$${}_0\varepsilon_A = \frac{\{\mu_A + S_A + I_A\} - \{\mu_H + S_H + I_H\}}{e} \quad (38)$$

wanneer we aannemen, dat de χ_{H_2O} -potentiaalsprong aan het oppervlak der beide ionen-oplossingen even groot is, hetgeen op grond van ⁴⁸) toelaatbaar schijnt.

De tweede term tusschen () is hierin van de water-

stoelelectrode afkomstig en dus voor alle metalen even groot. We kunnen dus tenslotte schrijven

$${}_0\varepsilon_A = \frac{\mu_{Me} + S_{Me} + I_{Me}}{e} + \text{const} \quad (39),$$

en zien, dat de gewone electrochemische normaal-potentialen op een constant bedrag na berekend kunnen worden uit hydratatieenergie, sublimatie-energie en ionisatieenergie van het desbetreffende metaal (-ion); samengenomen als in (39). Op deze omstandigheid heeft Bijvoet ⁷³) nog onlangs gewezen. De volgende tabel II is met geringe wijziging aan dit artikel ontleend: men ziet, dat de getallen in kolom VII, die het verschil tusschen de tot kcal herleide normaal-potentialen uit kolom II en de grootheid $(\mu_{Me} + S_{Me} + I_{Me})$ uit kolom VI geeft, over het algemeen een redelijke constantheid vertoonen, die met het oog op de betrekkelijke nauwkeurigheid van een aantal der gebruikte getallen bevredigend is (zooals reeds vroeger opgemerkt, moet ook bedacht worden, dat bij deze berekeningen geen onderscheid gemaakt is tusschen energie en vrije energie).

Tabel II (getallen grootendeels ontleend aan Bijvoet ⁷³)).

Kolom I.	Tweefasensysteem Me/Me-ionen						
Kolom II.	Normaal-potentiaal ${}_0^e\text{Me}$ volgens de electrochemische spanningsreeks, herleid tot kcal door vermenigvuldiging met 22,9 (dat is 1 gramelectron-volt)						
Kolom III.	„Chemische” hydratatieenergie van het metaal-ion, $-\mu_{\text{Me}}$						
Kolom IV.	Sublimatieenergie van het metaal S_{Me}						
Kolom V.	Ionisatieenergie I_{Me}						
Kolom VI.	$\mu_{\text{Me}} + S_{\text{Me}} + I_{\text{Me}} = -\text{III} + \text{IV} + \text{V}$						
Kolom VII.	Verschil van II en VI						
	I	II	III	IV	V	VI	VII
Li/Li ⁺	—68	119	36	124	41	—109	
K/K ⁺	—67	73	22	100	49	—116	
Rb/Rb ⁺	—67	67	21	96	50	—117	
Ba/Ba ²⁺	—65	144	20	175	51	—116	
Ca/Ca ²⁺	—64	181	22	206	47	—111	
Na/Na ⁺	—63	93	26	118	51	—114	
Mg/Mg ²⁺	—53?	224	17	260	53	—106	
Al/Al ³⁺	—30?	361	23	407	69	—99	
Zn/Zn ²⁺	—18	239	16	314	91	—109	
Gd/Gd ³⁺	—9	211	14	297	100	—109	
Ag/Ag ⁺	+18	100	69	174	143	—125	

Makishima ¹⁴) heeft de ${}_0\varepsilon$ -waarden voor een aantal metalen (dus de gewone normaal-spanningen der electrochemische spanningsreeks) met behulp van een soortgelijke betrekking als (38) berekend, echter onder gebruikmaking der werkelijke vrije energiewaarden voor de hierin voorkomende grootheden (de invloed der entropie is dus in rekening gebracht). De zoo gevonden getallen (loc. cit. tabellen 5 en 6) blijken in het algemeen binnen eenige honderdsten volt met de experimenteele waarden overeen te komen. In hetzelfde artikel worden ook een reeks „Einzelpotentiale” opgegeven (tabel 8), die met behulp van een formule analoog met (33) berekend zijn, eveneens onder inachtneming van het vrije energiekarakter der te gebruiken grootheden, echter zonder rekening te houden met de eventuele aan-

⁷⁹) In § 5 (formule (8)) is de overeenkomstige galvanipotentiaalsprong $\Delta\varphi_{Pt, H_2/H}$ met het electron als potentiaalbepalend ion geformuleerd; bij nadere beschouwing blijkt dit op hetzelfde neer te komen.

⁸⁰) Voor $Pt^{\alpha}\theta$ moet in (35) en (36) feitelijk gelezen worden $Pt, H_2^{\alpha}\theta$ (verg. noot ³³)).

wezigheid van een χ -potentiaalsprong. Deze getallen wijken weer af van de door Klein en Lange gegeven (tabel I): volgens een door Lange en Nagel⁵⁾, p. 54, gegeven kritiek kan aan hen op grond van het buiten beschouwing laten van χ geen bepaalde betekenis in den zin van galvanische of volta-potentiaalsprong toegekend worden.

Tenslotte zij nog opgemerkt, dat de emk. van een cel $\{A/A^+ \quad B^+/B\}$ volgens het bovenstaande bij benadering berekend moet kunnen worden uit de betrekking

$$\text{emk. der cel } \{A/A^+ \quad B^+/B\} = \frac{\mu_A + S_A + I_A}{e} - \frac{\mu_B + S_B + I_B}{e} \quad (40)$$

Een dergelijke berekening voor het normale Daniëllelement (ionenactiviteit 1) $\{Cu/Cu^{++} \quad Zn^{++}/Zn\}$ geven Robinson en Hutchisson³⁾, waarbij zij als uitkomst vinden 1.10 volt, terwijl de experimentele waarde 1.11 volt bedraagt. De overeenkomst is hier dus zeer goed. Voor de afzonderlijke voltapotentiaalsprongen Cu/Cu^{++} en Zn/Zn^{++} , berekend volgens een betrekking als (33) (in hoeverre hier met een χ -potentiaalsprong rekening is gehouden kan uit de korte mededeeling niet worden afgeleid), worden de waarden -0.35 ± 0.2 resp. -0.45 ± 0.1 volt opgegeven⁸¹⁾, en voor het voltapotentiaalverschil Zn/Cu de waarde 1.0 ± 0.2 volt. Deze getallen verschillen dus ook aanmerkelijk van de in § 12 gegeven getallen, en wel komt nu bijna de gehele emk. op rekening van den metaal/metaal potentiaalsprong.

Delft, Laboratorium voor Physische Scheikunde der Technische Hoogeschool, December 1941.

BOEKAANKONDIGINGEN.

577.15(021)

Die Methoden der Fermentforschung, unter Mitarbeit von Fachgenossen herausgegeben von Prof. Dr. E. Bamann, Tübingen, und Prof. Dr. K. Myrbäck, Stockholm. Lieferungen 9 und 10, S. 3049—3388, 28 × 21 cm. Georg Thieme, Verlag, Leipzig, 1941, RM. 27.30 und 6.—.

Na de uitvoerige bespreking, die ik in het Chemisch Weekblad 38, 517 (1941) aan dit uitmuntende werk wijdde, rest mij nu slechts de aandacht te vestigen op de twee afleveringen, die het volledig maken. Aflevering 9 bevat de bibliografie, die 5800 literatuurcitaten telt, aflevering 10 het zaakregister. Het is verheugend, dat deze afleveringen zoo snel gereed gekomen zijn na het verschijnen van de afleveringen met den tekst. Dit standaardwerk over de methodiek der fermenten kan nu ten volle aan zijn doel beantwoorden. H. G. K. Westenbrink.

CHEMISCHE KRINGEN.

Arnhemsche Chemische Kring. In de vergadering op 26 Februari 1942 sprak Ir. P. C. Kruijff (Arnhem) over: „Het Bergius-I.G. hydreeproces en de Fischer-Tropschsynthese”.

Het Bergius-I.G. proces. Na een historisch overzicht van de onderzoekingen over de inwerking van waterstof op verschil-

lend organisch materiaal, wordt een korte beschouwing gehouden over de samenstelling en het ontstaan van aardolie, steenkolen, bruinkolen en bitumina en wordt een vergelijking getroffen tusschen de samenstelling der hoogmoleculaire grondstoffen en de lager moleculaire eindproducten, die men wenscht te verkrijgen.

Daarop worden de proeven en inzichten van Bergius behandeld en wordt een beschrijving gegeven van den ontwikkelingsgang van de apparatuur, waarmede de destructieve hydreeing wordt bestudeerd.

Nieuwe mogelijkheden openden zich voor het procédé, toen de samenwerking tusschen Bergius en de I.G. Farben tot stand kwam, waardoor de invoering van zwavelresistente catalysatoren mogelijk werd en het proces in twee trappen werd gesplitst, nl. een vloeistof- en een gasfase, waarvan de laatste met vaste catalysatormassa kon worden uitgerust. Hierdoor verkreeg het proces de vereischte elasticiteit en technische volmaaktheid. Aan de hand van eenige plaatjes wordt een beeld gegeven van den aard en den omvang van een moderne installatie, die steenkolen of bruinkolen in motorbrandstof en motorsmeermiddelen omzetten kan.

Een indruk wordt gegeven van het belang, dat dit proces voor de aardolie-industrie heeft, waarna meer in het bijzonder de invloeden van temperatuur, druk, contacttijd en aard van den catalysator op de eigenschappen van verschillende producten der vloeistof- en gasfase worden besproken. Een collectie monsters toont wat met dit proces thans kan worden bereikt.

Het Fischer-proces. Een overzicht wordt gegeven van de verschillende reacties, die tusschen kooloxyde en waterstof mogelijk zijn bij variatie van druk, temperatuur en cat. samenstelling. Behandeld worden de verschillende bereidingsmethoden voor synthegas uit verschillende grondstoffen, alsmede de zuivering van dit synthegas.

Eenige details worden medegedeeld over de technische apparatuur waarin deze synthese bij verschillende drukken wordt uitgevoerd.

Daarop wordt in het bijzonder ingegaan op de invloeden van reactietijd, synthesegassamenstelling, catalysatorsamenstelling, temperatuur en druk op de hoeveelheid en eigenschappen van het product.

Ten slotte wordt een overzicht gegeven van de winning en de verwerkingsmogelijkheden van het primaire syntheseproduct, waaruit blijkt, dat tal van nevenprocessen aan het synthese-proces moeten worden gekoppeld om tot de gewenschte eindproducten te geraken.

* * *

Haagsche Chemische Kring. Op Donderdag 30 April a.s., des avonds te 7.30 u., houdt de Kring Den Haag van de Nederlandsche Natuurkundige Vereeniging een bijeenkomst in Hotel „Terminus”, Stationsplein, 's-Gravenhage, waarin het woord zal worden gevoerd door drs. J. L. de Roos over: „Een ander over het meten van licht”.

PERSONALIA. ENZ.

Het „Recueil des travaux chimiques des Pays-Bas” zestig jaar. Het Recueil werd opgericht in 1882 en bestaat dezer dagen dus 60. jaar. De juiste oprichtingsdatum is niet bekend. Bij het 50-jarig bestaan in 1932 werden in het Chemisch Weekblad van 30 April, blz. 270 e.v., artikelen geplaatst van de hand van Prof. Dr. A. F. Holleman en van Dr. W. P. Jorissen, naar welke voor diegenen, die belang stellen in de geschiedenis van het Recueil, hier moge worden verwezen.

In de afgelopen 10 jaar heeft het Recueil slechts uiterlijk nog geringe veranderingen ondergaan, namelijk in bladspiegel, druk en omslag. Het is op het hooge peil gebleven waarop het bij het 50-jarig bestaan stond. De huidige abnormale omstandigheden hebben het helaas in omvang en algemeene verspreiding achteruitgezet. Moge spoedig weder de tijd aanbreken, dat deze beperking kan worden opgeheven en het Recueil weer onbelemmerd zijn taak, aan het wetenschappelijke werk der Nederlandsche chemici bekendheid te geven in de geheele wereld, zal kunnen vervullen!

* * *

Aan de Universiteit te Utrecht zijn geslaagd voor het candidaats-examen wis- en natuurkunde, letter I, de dames A. R. de Jong en W. C. Schepers.

* * *

⁸¹⁾ De getallen in de genoemde korte mededeeling staan in een volgorde, die er op zou wijzen, dat de boven voor Cu/Cu^{++} resp. Zn/Zn^{++} gegeven getallen verwisseld moeten worden. Voor zover referent ziet, zou dan de totale emk. niet op 1.10 maar op 0.90 volt uitkomen.

Aan de Universiteit van Amsterdam zijn bevorderd tot apotheker de dames S. Sytema en H. J. Hülsman en de heeren S. A. Gallée, H. J. M. Dazert, W. v. d. Baan en L. J. de Haan.

* * *

Aan de Universiteit te Utrecht is bevorderd tot doctor in de wis- en natuurkunde op proefschrift „Onderzoekingen over de stofwisseling van 1(+)- en d(-)-glutaminezuur in tumoren met behulp van deuterium als indicator” de heer A. J. Klein.

* * *

De Nederlandsche Maatschappij ter bevordering der Pharmacie. Op 23 April j.l. was het 100 jaar geleden, dat de Nederlandsche Maatschappij ter bevordering der Pharmacie werd opgericht. Deze dag is, nu voor kort de Maatschappij is opgeheven, in alle stilte voorbijgegaan. Het Pharmaceutisch Weekblad van 18 April j.l. bevat van de hand van zijn hoofdredacteur na een korte inleiding de levensbeschrijving (met portret) van de vijf mannen, die op 23 April 1842 de Maatschappij, die zoveel voor de Pharmacie in het algemeen en de Nederlandsche apothekers in het bijzonder heeft gedaan, hebben opgericht.

* * *

Bedrijfsgroep Chemische Industrie. De Bedrijfsgroep Chemische Industrie, alsmede de volgende vak- en ondervakgroepen:

- Vakgroep Superfosfaat en zwavelzuur;
- Vakgroep Zeep, Wasch- en Reinigingsmiddelen;
- Vakgroep Kaarsen, Glycerine en Vetzuren;
- Vakgroep Beenderverwerking, Destructiebedrijven en Technisch-Vetsmelters;
- Vakgroep Organische Plakmiddelen en Textielhulpmiddelen;
- Vakgroep niet elders ingedeelde Kunststoffen;
- Vakgroep Diverse Organische Producten;
- Vakgroep Diverse Anorganische Producten
- Vakgroep Poetsmiddelen;
- Ondervakgroep Chemische Verfstoffen;
- Ondervakgroep Destructiebedrijven;
- Ondervakgroep Fabrieken van Bakkerijgrondstoffen;
- Ondervakgroep Ruw-ljfabrieken.

zijn sinds 1 April 1942 gevestigd te 's-Gravenhage, Javastraat no. 2, telefoon 111994.

Bond voor Materialenkennis.

(Kring voor Verf, Rubber, Asphalt en Plastische Materialen).

Op 15 April j.l. werd te Utrecht een bijeenkomst gehouden over het onderwerp: *Methodes voor het bepalen van de afslijting*. Van de twee op deze vergadering gehouden lezingen treft men onderstaand, van de hand van de sprekers zelf, een kort overzicht aan.

Dr. R. S. Dantuma (Sassenheim) sprak over: „*Slijtproeven aan lakken en verven*”.

Bij de afslijting van lak- en verflagen in de praktijk worden die eigenschappen van de film slechter gemaakt, die in belangrijke mate van de laagdikte afhangen: bescherming tegen chemische invloeden, roestwering, e.d.

Zeer dikwijls geschiedt de praktische afslijting van boven af geleidelijk door de filmlaag heen; minder vaak bestaat de slijtage uit afspringen van kleine stukjes in één maal over de geheele filmdikte.

Afslijting vindt o.a. plaats bij:

- vloer- en dakverven;
- apparatenonderdelen (telefoons, ijskasten, etc.);
- vliegtuiglakken;
- verkeers-(wegen-)verven, etc.

Aan laboratorium-proeven, waarmede de slijtweerstand van lak- en verfmaterialen bepaald moet worden, dienen een paar eischen te worden gesteld, welke, met dezelfde strekking, ook voor vele andere praktijk-nabootsende proeven gelden:

1. De beproevingsijd moet „redelijk” kort zijn; de verkorting van den tijd vergeleken bij den afslijtduur in de praktijk mag niet verkregen worden door toepassing van extra-groote slijt-krachten, maar dient bereikt te worden door vermijding van alle zwak-slijtende perioden.
2. De proefresultaten moeten overeenstemmen met de praktijk-ervaring en ten minste dezelfde nauwkeurigheid bezitten.
3. De betrouwbaarheid moet goed zijn, d.w.z. ook nieuwe materialen met nog ongekende combinatie's van mechanische eigenschappen (bijv. meer rubberachtig), moeten met groote kans op een goed resultaat onderzocht kunnen worden.

Een sterke verkorting van den slijttijd heeft het nadeel, dat de slijtweerstand-op-zeker-moment wordt gemeten, terwijl in de practijk het slijtproces zich over een heel tijdperk uitstrekt, waarin het materiaal soms belangrijk kan veranderen (verweeren bijv.). Voor een betere vergelijking tusschen practijk en laboratoriumproef zou op geschikte wijze een (kunstmatige) veroudering moeten worden ingeschakeld.

Bovengenoemde voorwaarden noodzaken er toe, de slijtproef zoodanig in te richten, dat ze de praktijkomstandigheden zoo getrouw mogelijk nabootst. Het is tot nu toe nog niet mogelijk den slijtweerstand af te leiden uit metingen van andere mechanische grootheden van laklagen, zooals bijv. uit de krasvastheid of de hardheid.

De beproevingsmethodes verschillen naar gelang van het doel, waarvoor de te onderzoeken materialen gebruikt zullen worden:

1. Zandslijtapparaat vgl. Gardner;
2. Carborundstraal-toestel (Bell Tel. Mij.);
3. Zandcentrifuge (Dantuma);
4. Rotatie-slijtapparaat (Bell Tel. Mij.).

De toepassing van een los slijpmiddel is te verkiezen boven een, waarbij dit vastligt (schuurlijnen). Het laatste wordt hier en daar nog gebruikt (Dupont) en wel met zeep of vet als medewerkend medium.

Vanzelfsprekend moet bij elk dezer proefmethodes de noodige aandacht besteed worden aan die factoren, waarvan een goede reproduceerbaarheid der resultaten afhangt; laagdikte, droogtijd en -atmosfeer, soort van ondergrond, e.d.

Voor wagenverven wordt de slijtage bepaald:

- a. volgens de methode-Gardner met een zandstroom;
- b. met een slijtwiel (Sikkens, Bell Tel. Mij.).

Bij de laatste methode wordt het materiaal onderzocht op den ondergrond, waarop het in de practijk opgebracht zal worden.

Naast deze echte slijtproeven zijn nog twee keuringsmethodes te noemen, waarvan de werking iets minder goed lijkt op practische afslijting. Dit zijn:

1. Een slijtproef met Si-carbide (Matthijssen);
2. De Hagelslagproef (Dantuma).

De eerste gebruikt als slijtmateriaal Si-carbide met een korrelgrootte van 1.5—3 mm; de tweede werkt met fijne hagelkorrel (schroot) als „betrommel”-materiaal. Bij beide beproevingen heeft de hechting een belangrijken invloed op het resultaat. De werkelijke afslijting is bij de tweede proef van onderschikte orde; oorspronkelijk was deze methode bedoeld als een nabootsing van de omstandigheden, waaronder een vliegtuiglak verkeert, wanneer door een hagel- of regenbui wordt gevlogen.

Alle bovengenoemde proefmethodes zullen waarschijnlijk dienst kunnen doen als „verouderingsmeters”. Gebruikers van bepaalde soorten materialen, bijv. van nitrocelluloselakken, zouden de hun aangeboden materialen kunnen keuren op de mate van verouderen met een combinatie van een slijt- en een (kunstmatige) verouderingsproef. Dit vereischt evenwel een belangrijke hoeveelheid vooronderzoek aan systematisch-gevarieerde proefreeksen, teneinde een empirische schaal op te stellen, waarin de afhankelijkheid tusschen slijtweerstand en verouderingsstadium wordt vastgelegd.

Gezien de groote verscheidenheid der producten zou deze werkwijze voor den fabrikant van lakken en verven een overstelpende hoeveelheid werk beteekenen. Het C.I.M.O. zou hier uitstekend hulp kunnen bieden.

Daarna sprak Ir. J. M. van Rooijen (Heveadorp) over: „*Bepaling van den weerstand tegen afslijting bij rubber*”.

De weerstand tegen afslijting bij rubber is waarschijnlijk wel de belangrijkste factor, die het verbruik van rubber bepaalt, daar de meeste rubber wordt gebruikt in autobanden en hierbij het „versleten” zijn in hoofdzaak bepaald wordt door het geheel „afgesleten” zijn. De rubberfabrikant kan de slijtage sterk wijzigen door de variaties in het rubbermengsel, welke variaties in het twee-fasen-systeem rubbervulstof mogelijk zijn in het medium, in de gedispergeerde stof en in de volumeverhouding van die beide. Vooral door het toepassen van gasroet is het mogelijk geweest den weerstand tegen slijtage te verhoogen.

Het verschijnsel van de slijtage kan nader omschreven worden als het optreden van materiaal-verlies wanneer een verschuiving plaats heeft van rubber ten opzichte van een ander oppervlak waarmede contact bestaat. In eerste instantie zijn de hierbij optredende factoren van snelheid, ruwheid en contactdruk te onderzoeken.

Bij beschouwing van de practische slijtage in het geval van een zandstraalslang, een hak en een autoband blijken genoemde factoren dermate te verschillen, dat men a priori niet mag spreken van „den” slijtageweerstand van rubber als een eigenschap zonder meer.

Bij laboratorium-onderzoekingen over slijtage zouden de beproevings-machines dus gekozen moeten worden overeenkomstig de omstandigheden die optreden bij de slijtage van het rubber-voorwerp in de praktijk. Bij de constructie van de verschillende machines is hiermede echter nauwelijks rekening gehouden, en heeft men veel meer gezocht naar variaties van de relatieve beweging der oppervlakken. Een classificatie van de verschillende machines op grond hiervan is als volgt mogelijk: a) slijpmiddel niet compact (Schopper vlg. Martens; Goodrich vlg. Evans; Boston Hose Co.); b) proefstuk staat vast, slijpschijf beweegt (Nw. Jersey Zinc Co. vlg. Depew; Bureau of Standards vlg. Sigler en Holt; Dupont-Grasselli vlg. Williams; Continental en DIN-ontwerp vlg. Schlobach en Bussen); c) proefstuk beweegt en slijpschijf beweegt (Kelly-Springfield vlg. Hardman c.s.; Akron Standard Mold Co.; Dunlop vlg. Lambourn; Goodyear vlg. Vogt; Bureau of Standards vlg. Holt en Wormeley; United States Rubber Co.). Bij deze machines loopen snelheid, ruwheid en contactdruk nogal uiteen, zij geven dan ook geen overeenstemmende resultaten. Het gedrag van een gebruiksvoorwerp in de praktijk is echter met zekere restricties wel te voorspellen, hoewel het toch ook voorkomt, dat bijvoorbeeld van twee hakken die, welke een lagere slijtage heeft op een beproevingsmachine, een hogere slijtage heeft op den weg.

De minder bevredigende resultaten met de proefmachines zijn te verklaren uit het feit, dat daarop geen „versnelde” slijtage plaats vindt zonder meer, maar een „verwongen” slijtage, vooral als gevolg van een andere verhouding der factoren snelheid, ruwheid en contactdruk dan bij practisch gebruik voorkomt. Speciale onderzoekingen over den invloed van de intensiteit dezer factoren op de slijtage zijn niet bekend, maar wel komen in ander verband gegevens voor die er op wijzen, dat niet alle rubbermengsels in dezelfde mate reageren op verandering in ruwheid en contactdruk. Wordt grafisch het verband aangegeven tusschen de slijtage en de intensiteit van de omstandigheden daarbij, dan kunnen de lijnen voor verschillende rubbermengsels elkaar dus snijden, waardoor duidelijk wordt dat een correlatie tusschen laboratorium- en praktijkproeven dan kan ontbreken. Tevens geeft echter een dergelijke voorstelling in principe de mogelijkheid de laboratorium-waarnemingen te extrapoleren voor verschillende practijk-gevallen.

Over de mogelijkheid de slijtage te voorspellen aan de hand van andere mechanische eigenschappen is op te merken, dat er waarschijnlijk wel een zeker verband bestaat met o.a. de scheurvastheid, maar dat op deze wijze thans nog geen betrouwbare voorspellingen mogelijk zijn.

Bond voor Materialenkennis.

62ste ledenvergadering (Jaarvergaderingen), te houden op Woensdag 6 Mei 1942 te 2 uur 's-namiddags te Utrecht, in Restaurant „Esplanade” (gevestigd in de Nieuwe Stadsschouwburg), Lucas Bolwerk.

Agenda.

1. Opening. Mededeelingen.
2. Notulen van de 61ste ledenvergadering, gehouden te Utrecht op 11 Februari 1942.
3. Jaarverslag van secretaris en penningmeester.
4. Voordrachten door: Prof. Ir. I. P. de Vooy en Ir. G. A. Heim, over Kunstmatige vezels.
5. Rondvraag en sluiting.

Ir. J.-L. BIENFAIT, secretaris.

ONTVANGEN BOEKEN ¹⁾.

A. Boeken ter bespreking.

- W. Bulian und E. Fahrenhorst, Metallographie des Magnesiums und seiner technischen Legierungen. Reine und angewandte Metallkunde in Einzeldarstellungen No. 8. J. Springer-Verlag, Berlin, 1942, 16 × 24 cm, V + 108 pp., 225 Abb., RM. 12.60.
- Fr. Kahlfeld, Bakteriologische Nährboden-Technik. Leitfaden zur Herstellung bakteriologischer Nährböden, Ratschläge und Winke für die wichtigsten technischen Laboratoriumsarbeiten, für die Herstellung der Impfstoffe und Ausführung der Wassermannschen und Kahnischen Reaktionen, 4. Auflage. Georg Thieme Verlag, Leipzig, 1942, 13 × 20 cm, XVI + 168 pp., 24 Abb., Ausland RM. 6.75.

¹⁾ De onder A vermelde boeken kunnen door de leden ter bespreking worden aangevraagd; de onder B vermelde worden aan dengene, die daarvoor belangstelling heeft, zonder meer afgestaan; in geval zich meer dan één gegadigde aanmeldt, beslist het lot aan wien het gevraagde zal worden toegekend.

W. Langenbeck, Lehrbuch der organischen Chemie. Verlag Th. Steinkopff, Dresden—Leipzig, 1942, 17 × 25 cm. XVI + 537 pp., 5 Abb., Ausland: geb. RM. 11.25.

M. Lecat, L'azéotropie. La tension de vapeur des mélanges de liquides. Bibliographie. Tome second pour 1932—1941 avec compléments rétrospectifs. M. Lamartin, Éditeur, Bruxelles, 1942, 17 × 25 cm, XII + 127 pp.

K. Micksch, Taschenbuch der Kette und Klebstoffe, 2. Auflage. Wissenschaftliche Verlagsgesell. m.b.H., Stuttgart, 1941, 11 × 16 cm, 11 + 378 pp., geb. RM. 9.—.

A. Mosig, Pharmakognosie. 1. Teil, 2. Auflage. Th. Steinkopff, Dresden—Leipzig, 1942, 14 × 22 cm, 67 pp., 1 Tafel, Ausland: RM. 2.63.

O. Niezoldi, Ausgewählte chemische Untersuchungsmethoden für die Stahl- und Eisenindustrie, 3. Auflage. J. Springer, Berlin, 1942, 13 × 21 cm, VIII + 184 pp., RM. 6.90.

E. Piezszek und W. Ziegelmayer, 1. Tagungsbericht der Arbeitsgemeinschaft Ernährung der Wehrmacht. Th. Steinkopff, Dresden—Leipzig, 1942, 16 × 24 cm, VIII + 384 pp., 22 Abb., Ausland: geb. RM. 9.—.

A. Schulze, Metallische Werkstoffe für Thermoelemente. Beiträge zur Wissenschaft, Wissenschaft und Technik der Metalle und ihrer Legierungen, Heft 10. N.E.M.-Verlag und Buchvertrieb Dr. G. Luttke, Berlin, 1940, 14 × 21 cm, VII + 100 pp., geb. RM. 12.—.

Vereeniging tot exploitatie eener proefzuivelboerderij te Hoorn. Verslag over het jaar 1940. A. Houdijk, Hoorn, 1941, 16 × 24 cm, XVI + 144 pp.

C. Zwickler, Technische Physik der Werkstoffe. J. Springer, Berlin, 1942, 16 × 24 cm, VII + 230 pp., 300 Abb., RM. 24.—.

B. Overige boeken, verslagen e.d.

Ongevallen in den landbouw. Overdruk uit het centraal verslag der Arbeidsinspectie over 1940. 's-Gravenhage, Algemeene Landsdrukkerij, 1941, 17 × 24 cm, 6 pp.

Verslagen van Landbouwkundige onderzoekingen No. 47 (8) A. Dr. A. H. de Willigen, Resultaten van een serie natriumproefvelden. 1941. 's-Landsdrukkerij, 17 × 24 cm, 57 pp., f 0.70.

W. Spoon, Indische dwarsliggers in Nederland. Berichten van de afdeling Handelsmuseum van het Koloniaal Instituut. No. 177. 16 × 25 cm, 8 pp., f 0.42.

W. Spoon en Wa. M. Sessler, Enkele opmerkingen over de kapokvulling van zwemvesten. Berichten van de afdeling Handelsmuseum van het Koloniaal Instituut, No. 178. 16 × 25 cm, 8 pp., f 0.42.

P. A. Rowaan, De pharmaceutische grondstoffen van Overzeesch Nederland. Berichten van de afdeling Handelsmuseum van het Koloniaal Instituut, No. 179. 16 × 25 cm, 11 pp., f 0.42.

PUBLICATIES VAN SAMENVATTEND KARAKTER *).

XIII.

Geschiedenis der chemie; biographie.

P. Walden, Paracelsus und seine Bedeutung für die Chemie. Angew. Chem. 54, 421—27 (1941).

W. Ganzenmüller, Paracelsus und die Alchemie des Mittelalters. Angew. Chem. 54, 427—31 (1941).

P. Walden, Paracelsus als Chemiker. Chem. Ztg. 65, 321—23 (1941).

P. Diepgen, Theophrast von Hohenheim, genannt Paracelsus, der Arzt zwischen den Zeiten. Forschungen u. Fortschr. 17, 293—99 (1941).

*.) Bewerkt door Dr. C. Groeneveld. Voor XII zie Chem. Weekblad 39, 112 (1941).

De titels, onder dit hoofd vermeld, zijn ontleend aan de voornaamste refereerende tijdschriften (voorloopig staan alleen de Duitsche voor raadpleging ter beschikking) en gekozen uit de artikelen in de Nederlandsche, Fransche, Duitsche, Engelsche en Italiaansche taal (bij uitzondering ook in andere talen) van tijdschriften, die in normale tijden in Nederland aanwezig of zeer waarschijnlijk aanwezig zijn. Men zie ook de rubriek „Nederlandsche bibliographie”.

Daar de bewerker over het algemeen geen inzage neemt van de oorspr. verhandelingen, doch met die der referaten moet volstaan, kan hij geen verantwoordelijkheid op zich nemen voor de degelijkheid van den inhoud der stukken (zie ook de mededeling der Redactie-Commissie, Chem. Weekblad 38, 169 (1940)).

F. Zernike, Ornstein's levenswerk. *Nederland. Tijdschr. Natuurkunde* 8, 253—65 (1941).

Algemeene en physische chemie; physica.

- A. Boutaric, De toepassing van radio-actieve methoden in de chemie. *Ind. chim.* 28, 41—44 (1941).
 J. M. W. Milatz, Brownsche beweging. *Nederland. Tijdschr. Natuurkunde* 8, 19—36 (1941).
 B. Strömgen, Die chemische Zusammensetzung der Sonnenatmosphäre. *Forschungen u. Fortschr.* 17, 306—09 (1941).
 A. Sommerfeld, Über die Fourieranalyse der Krystalle und die Dicke der Metallelektronen. *Naturwissenschaften* 28, 769—77 (1940).
 J. A. Bearden, De bepaling van het Avogadro-getal N en van de lading van het electron door Röntgenstralen. *J. Appl. Phys.* 12, 395 (1941).
 H. Oehler, Das Problem der neuen Sterne. *Z. ges. Naturw.* 7, 174—87 (1941).
 J. Zeleny, Ionen in gassen. *Science* 93, 167—72 (1941).
 T. H. Osgood—R. B. Bowersox, Vooruitgang in de physica. *News Ed. Am. Chem. Soc.* 19, 33—36 (1941).
 A. Perlitz, Gitterkonstante, Atomraden und Valenzelektronen-konzentrationen. *Metallwirtschaft* 20, 555—57 (1941).

Anorganische chemie, geochemie en verwante gebieden.

- B. S. Hopkins, De verbrede horizon der anorganische chemie. *Science* 93, 553—57 (1941).
 E. Dittler, Neuere Erkenntnisse zur Natur der Tone. *Keram. Rundschau* 49, 307—09, 327—29; *Tonind. Ztg.* 65, 515—17, 518—29 (1941).

Organische chemie.

- D. Kästner, Neuere Methoden der präparativen organischen Chemie. XIV. Das Borfluorid als Katalysator bei chemischen Reaktionen. *Angew. Chem.* 54, 273—81, 296—304 (1941).
 H. Staudinger, Über makromolekulare Chemie. *Forschungen u. Fortschr.* 16, 397—400 (1940/41).

Biochemie en verwante gebieden.

- J. J. Morton, Over carcinogenen en hormonen bij het kanker-onderzoek. *Surg. Gynecol. Obstet.* 72, 345—62 (1941).
 H. Trutwin, Ungesättigte Verbindungen und Krebs. *Wien. klin. Wochschr.* 54, 512—14 (1941).
 K. Hinsberg, Biochemische Krebsdiagnostik. *Z. Chirurgie* 68, 1611—12 (1941).
 D. P. Costello, Vooruitgang in de zoölogie 1940. *News Ed. Am. Chem. Soc.* 19, 99—106 (1941).
 D. Quick, De tegenwoordige stand der radiumtherapie. *J. Applied Phys.* 12, 330—31 (1941).
 H. Schmidt, Über die Natur des Antikörpers. *Deut. med. Wochschr.* 67, 309—13 (1941).
 K. Köbe, Über Virusforschung. *Berlin. Münch. Tierärztl. Wochschr.* 1941, 285—88.
 J. Paraf—S. Lévi, Chemische problemen der immunologie. *Presse méd.* 48, 726—30 (1941).
 R. Brinkman, De resultaten, tot dusverre op het gebied der physiologie bereikt. *Nederland. Tijdschr. Natuurkunde* 8, 230—34 (1941).
 H. Rein, Die Kohlensäure als Regulans des Energiestoffwechsels im Warmblüterorganismus. *Ber.* 75 A, 171—81 (1941).
 J. Sacks, De wisseling in opvattingen over de chemie der spiercontractie. *Physiol. Rev.* 21, 217—41 (1941).
 F. H. Krusen, De tegenwoordige stand der ultraviolette bestraling. *Arch. Phys. Therapy X-ray Radium* 22, 199—208 (1941).
 Anon., Cystin und Cystein. *Merck's Jahresber.* 54, 41—46 (1941).
 Anon., Ueber Befruchtungsstoffe (Gamone). *Chem. Ztg.* 65, 196 (1941).
 L. Birkofer—H. J. Bielig, De vitaminen -C en -K en hun invloed op haemorhagische diathesen. *Med. Welt* 15, 657—60 (1941).
 Anon., Vitamine-A. *Merck's Jahresber.* 54, 47—69 (1941).
 H. Ertel, Zu den gegenwärtigen vorsorglichen Massnahmen zur Sicherung der Vitaminversorgung. *Ernährung* 6, 105—07 (1941).
 L. M. Santoz, Physiologie und Therapie der Vitamine. *Gesundh. u. Wohlfahrt* 21, 174—94 (1941).
 H. W. Julius, Vitaminen in de huidige dagelijksche practijk. *Nederland. Tijdschr. Geneeskunde* 85, 4032—38 (1941).
 J. Hühnerfeld, Die Bedeutung des Hämatoporphyrin—Nencki (Photodyn) für die Therapie. *Fortschr. Therap.* 17, 160—63 (1941).

W. R. Thrower, De tegenwoordige stand der sulfonamidebehandeling. *Lancet* 240, 67—69 (1941).

- A. Pohl, Die Sulfamide in der Gynäkologie und Geburtshilfe. *Med. Klinik* 37, 915—18 (1941).
 R. Rough, De stand der chemotherapie bij de behandeling van urogenitaalinfecties. *J. Am. Osteopath. Assoc.* 39, 382—84 (1940).
 E. C. Dodds, De nieuwe oestrogenen. *Edinburgh Med. J.* 48, 1—13 (1941).
 W. Cramer, Sexuaalhormoon en endocrien evenwicht. *Bull. N. Y. Acad. Med.* 17, 3—26 (1941).
 W. Koch, Form und Funktion der Hypophyse bei der Taube. *Forschungen u. Fortschr.* 17, 310—11 (1941).
 K. N. von Kaulla, Heparin und Klinik. *Münch. med. Wochschr.* 88, 931—35 (1941).
 L. Stutz, Ueber den Wert haltbargemachter Lebensmittel bei der menschlichen Ernährung 6, 237—48 (1941).
 F. Howard Lahey, Moderne ontwikkeling in geneeskunde en chirurgie. *Gen. Elec. Rev.* 44, 375—84 (1941).

Analytische chemie; apparatenkunde.

- W. F. Roeser, Thermoelectrische temperatuurmeting. *J. Applied Phys.* 11, 388—407 (1940).
 Y. Laure, Optische meting van hoge temperaturen. *Electricité* 25, 83—88 (1941).
 M. Patry, Toepassing van monochromatische Röntgenstralen ter analyse van mengsels „in situ”. *Chimie & industrie* 45, 259—62 (1941).
 F. Zernike, De bouw der diverse centrifuges. *Nederland. Tijdschr. Natuurkunde* 8, 222—29 (1941).
 F. Zernike, De optische waarnemingsmethoden. *Nederland. Tijdschr. Natuurkunde* 8, 234—39 (1941).
 J. C. Boyce, Spectroscopie in het vacuum-ultraviolet. *Rev. Modern Phys.* 13, 1—57 (1941).
 M. Dérivé, Ontwikkeling der practische toepassingsmogelijkheden van de r_H . *Ann. chim. anal. chim. appl.* 22, 245—47 (1940).

Toegepaste chemie; chemische techniek.

- H. A. J. Pieters, Afvalstoffen en bijproducten. *Polytech. Weekblad* 34, 414—18; 35, 7—10 (1941).
 E. Krüger, Austauschstoffe im Pumpenbau. *Metallwirtschaft* 20, 1014—17 (1941).
 B. A. Mathias, Katalysieren. *Chem. Ztg.* 65, 329—31 (1941).
 B. A. Mathias, Kühlen, Schmelzen und Rösten I, II. *Chem. Ztg.* 65, 382—83, 400—01 (1941).
 J. H. Laub, Ultravioletlampen met hoog rendement. *Elec. Engr.* 60, 384—88 (1941).
 E. Flegler, Hochspannungstechnik II. Physik regeln. *Ber.* 9, 91—102 (1941).
 H. Rukop, Röhren und Gleichrichter II. A. Hochvakuumröhren und -Gleichrichter. *Physik regeln. Ber.* 9, 65—90 (1941).
 N. Riehl, Leuchtstoffe in der Lichttechnik. *Licht* 11, 178—79 (1941).
 Anon., Fluorescentie en haar practische toepassing. *Elec. Engr.* 11, 494—501 (1941).
 K. Seidel, Über den Stand der Erforschung der Konstitution des Portlandzementklinkers. Übersicht über die Entwicklung der letzten Jahre. *Zement* 30, 451—54, 463—67 (1941).
 R. Rasch, Quarz im Gas- und Koksofenbau. *Tech. für Alle* 1941, 13—15, 64—68.
 A. Kufferath, Hochhitzebeständiges Glas im chem. Apparatebauwesen. *Zellwolle Kunstseide* 46, 257—60 (1941).
 H. Kühl, Erfahrungen mit Drehofenfutter. *Zement* 30, 583—90 (1941).
 A. Guillaume, De alkaloidvrije of zoete lupine. *Bull. sci. pharmacol.* 47, 187—91 (1940).
 H. W. Frickhinger, Grossschädlingsbekämpfung im Forst. *Kranke Pflanze* 18, 83—86 (1941).
 R. Sterner—Rainer, Über den derzeitigen Stand auf dem Gebiete der Leichtmetalllager. *Motortech. Z.* 3, 259—62 (1941).
 E. Werner, Die Oberflächenbehandlung von Zink. *Metallwirtschaft* 20, 853—55 (1941).
 W. Overath—R. Tuch, Neuzeitliche Verfahren zur Phosphatierung und ihre Anwendung in der Automobilindustrie. *Automobiltech. Z.* 43, 612—17 (1940).
 K. Bayer, Verwendung von Zinklegierungen im Automobilbau. *Automobiltech. Z.* 43, 618—24 (1940).
 F. W. Landgraber, Magnesium, das leichteste Metall. *Z. prakt. Geol.* 49, 110—11 (1941).
 W. Lohmann, Fortschritte in der Schweissttechnik von Juli 1939 bis Dezember 1940. *Stahl u. Eisen* 61, 570—73, 593—94, 610—13 (1941).

- O. H. Henry—G. E. Claussen, Metallurgie van het lasschen. *Welding J.* 20, 85—90 (1941).
- E. Schotte, Chemische oppervlaktebehandeling van staal. *De Ingenieur* 56, No. 24 W 39—41 (1941).
- H. Gibello, De polyvinylacetaalharzen. *Rev. gén. caoutchouc* 18, 198—208; 223—35 (1941).
- H. Walther, Rostschutz im Rohrleitungsbau. *Asphalt u. Teer* 41, 435—39, 449—52, 461—63 (1941).
- O. B. Crowell, Faktis als toevoeging aan caoutchoucmassa's. *Rubber Age (N.Y.)* 48, 397—98 (1941).
- I. Sibiriakoff, Vooruitgang bij het drogen van caoutchouc in vellen. *Rev. gén. caoutchouc* 18, 151—62 (1941).
- C. Philipp, Vulkanisationsbeschleuniger, ihre Entwicklung in den letzten Jahren an Hand der Auslandspatentliteratur. I—VI. *Gummi Ztg.* 55, 685—86, 702—03, 719—20, 739—40, 753—54 (1941).
- J. W. Schade, Natuurlijke en kunstmatige caoutchouc. *Rubber Age (N.Y.)* 48, 387—92 (1941).
- G. L. Clark, Röntgenonderzoek van caoutchouc. I. Grondslagen. *Rubber Age (N.Y.)* 48, 321—27 (1941).
- R. O. Babbitt, Eenige algemeene grondslagen voor het mengen van caoutchouc-latex. *Rubber Age (N.Y.)* 48, 96—98 (1940).
- F. Munin, Neues über Propionsäurebakterien und ihre Bedeutung im Käse. *Milchw. Ztg.* 49, 488—91 (1941).
- M. Winkel, Die Hefen als Nähr-, Diät- und Heilmittel. *Z. Volkerärh.* 16, 326—29 (1941).
- C. B. Spindler, Fortschritte in der Technik der Konservenherstellung. *Konserven-Ztg.* 1941, No. 36, 3—4; No. 37, 5—6.
- P. Elbey, Theorie van het wasschen. *Ind. text.* 58, 293—99, 332—33, 425—27 (1941).
- F. Wittka, Probleme der modernen Fettchemie und -technologie. *Allgem. Oel u. Fett-Ztg.* 38, 269—72 (1941).
- F. Cellin, Die Filtrationsaufgaben der Oel- und Fettindustrie. *Allgem. Oel u. Fett-Ztg.* 38, 272—75 (1941).
- H. J. Henk, Die Stabilisierung der Fette, Oele und Seifen. *Fette u. Seifen* 48, 90—91 (1941).
- A. Toulon, Korrosionsfragen in der Papierindustrie. *Z. Papier* 59, 105—107 (1941).
- A. Toulon, Fortschritte in der Zellstoff- und Papierindustrie. *Graph. Betrieb* 16, 350—53 (1941); *Wochbl. Papierfabr.* 72, 543—45 (1941).
- L. Demyl, De algencellulose. *Papeterie* 63, 89—93 (1941).
- J. Besançon, Het water in de textielindustrie. *Teintex* 6, 242—246 (1941).
- A. Matagrín, De samenstelling van hout en de principes der conserveermethoden I—III. *Rev. chim. ind.* 49, 123—26, 171—83, 239—51 (1940).
- F. Rosendahl, Die Hochdruckhydrierung von Kohle. *Teer u. Bitumen* 39, 137—39, 141—44 (1941).
- A. Götte, Neuerungen in der Steinkohlenufbereitung 1938—39. *Glückauf* 77, 529—38, 541—49, 557—61 (1941).
- H. Verdinne, Beschouwingen over de grondslagen der natte verwerking van kolen en suspensies van zware stoffen. *Chimie & industrie* 45, No. 3 bis, 343—46 (1941).
- Ch. Berthelot, De moderne metallurgische gasontwikkelaars. *Rev. mét.* 38, 207—21 (1941).
- A. H. W. Hellemans, Torf. Brennstoff u. Wärmewirt. 23, 142—45, 158—61 (1941).
- E. Belani, Stand der Torfverwertung in Deutschland. *Tech. für Alle* 1941, 224—26, 259—60.
- Ch. Berthelot, De winning van zwavel bij de verkooksing van steenkool. De bereiding van preparaten ter bestrijding van boomziekten en insecten. *Chimie & industrie* 45, No. 3 bis, 44—46 (1941).
- F. Kneute, Octanzahl und Kraftstoffbewertung im Fahrbetrieb. *Z. Ver. deut. Ing.* 85, 571—79 (1941).
- J. Beaudequin, Het kloppen in explosiemotoren. *La Nature* 1941 I 207—10.
- C. M. Cawley—C. C. Hall, Bereiding van brandstoffen door hydreeing en synthetische procédé's. *Ann. Rev. Petrol. Technol.* 5, 361—83 (1940).
- A. R. Goldsby—T. C. Heisig, Chemie en physica van aardolie-koolwaterstoffen. *Ann. Rev. Petrol. Technol.* 5, 220—243 (1940).
- H. S. Taylor e.a., Pyrolyse, polymerisatie, alkyleering en ringsluiting onder dehydreeing. *Ann. Rev. Petrol. Technol.* 5, 315—26 (1940).
- T. G. Hunter, Chemische en physische raffinage. *Ann. Rev. Petrol. Technol.* 5, 114—27 (1940).
- G. Claxton, Motorbenzol. *Ann. Rev. Petrol. Technol.* 5, 262—278 (1940).
- L. V. Ward, Diesel- en gasolie. *Ann. Rev. Petrol. Technol.* 5, 154—58 (1940).
- Anon., Über einige Fortschritte im Bau und Betrieb von Filtern der Erdöl beziehungsweise Kraftstoff- und Schmieröl-industrie. *Kraftstoff* 17, 141—45 (1941).
- W. G. Whitman, Synthetische chemicaliën in brandstoffen en smeermiddelen. *Ind. Eng. Chem.* 33, 865—68 (1941).
- O. Th. Koritnig, Die Schmierung der Dieselmotoren. *Deut. Zuckerind.* 66, 600—02, 616—17 (1941).
- A. Toulon, Aufarbeitung von Altölen. *Seifensieder-Ztg.* 68, 273—74 (1941).

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.

Gevraagde betrekkingen ¹⁾.

No. 319. Chem. drs. organicus-bacterioloog, met lab.- en bedrijfservaring op het gebied van ontsmettingsmiddelen, insecticiden, teerproducten, zuivel, zoekt werkkring.

No. 688. Chemisch ingenieur, Dr. in de scheikunde, organicus, met langjarige ervaring in de petroleumindustrie, goede talenkennis, zoekt voor tijdelijk of vast nieuwen werkkring in industrie of laboratorium, researchwerk of adviesgeving.

No. 694. Scheik. ing., dipl. Delft 1938, met speciale ervaring op het gebied der levensmiddelenindustrie, o.a. suikers, zetmeel, oliën en vetten en emulsies daarvan, zoekt anderen werkkring. Bij voorkeur bij een groot chemisch bedrijf of laboratorium voor researchwerk, octrooi studies, enz. Uitstekende referenties kunnen worden verstrekt.

INGEZONDEN.

Naar aanleiding van mijn artikel over „Stamikal” en zijn toepassing in de rubberindustrie (Mededeeling No. 2 van het Rubberinstituut T.N.O.) in het Chemisch Weekblad 39, 148 (1942), waarin ik ook een verklaring van het woord Stamikal gaf, verzocht de Directie van de Staatsmijnen in Limburg mij, gezien de jurisprudentie op het gebied van het Merkenrecht, er de lezers van het Chemisch Weekblad nog op attent te maken, dat het woord Stamikal een merk is, dat onder No. 76.235 is gedeponeerd.

De Technoloog van het Rubberinstituut T.N.O.,
D. J. VAN WIJK Jr.

Rijksbureau voor chemische producten.

De directeur van dit Bureau deelt mede, dat blijkens bericht van het Departement van Handel, Nijverheid en Scheepvaart zuurnatriumpyrophosfaat, na 1 Maart 1942 uit België geïmporteerd, door handelaren in chemicaliën (met uitzondering van kleinhandelaren) mag worden te koop aangeboden of verkocht tegen ten hoogste f 138.— per 100 kg netto, inclusief verpakking, f.o.b. Antwerpen geleverd. Bij levering anders dan f.o.b. Antwerpen mogen bovenbedoelde handelaren dezen prijs verhoogen met de door hen verschuldigde kosten in verband met den invoer en het vervoer naar de plaats van aflevering en met de omzetbelasting, welke zij terzake van de levering van dit artikel moeten voldoen.

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.