

CHEMISCH WEEKBLAD

ORGAAN VAN DE NEDERLANDSCHE CHEMISCHE VEREENIGING

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

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

Redactie-bureau: 's-Gravenhage, van 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. — Accijns-vrije methylalcohol. — Agenda van Vergaderingen. — Dr. J. Th. G. Overbeek, Verslag van de gecombineerde vergadering van de secties voor Fysische chemie en Kolloïd-chemie op Donderdag 23 Juli 1942 te Utrecht. — Dr. A. H. W. Aten Jr., Gasadsorptie. — Dr. E. J. W. Verwey, De theorie voor de wisselwerking van twee electrochemische dubbellen, in verband met de krachten tusschen de deeltjes in suspensies en lyophobe solen. — Dr. H. de Bruyn, De viscositeit van geconcentreerde suspensies. — Dr. Ing. H. C. S. Snethlage, Over den invloed der temperatuur op de reactiesnelheid in oplossingen. — Boekaankondigingen. — Chemische Kringen. — Personalialia. — Ontvangen boeken. — Nederlandsche Natuurkundige Vereeniging. — Onderlinge hulpverlening van wetenschappelijke laboratoria. — Sectie voor organische chemie. — Aangeboden betrekkingen, werk, subsidies, enz. — Correspondentie. — Vraag en Aanbod.

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.).

Accijnsvrije methylalcohol.

Zooals bekend, kunnen leden der Ned. Chem. Vereeniging, die een particulier laboratorium hebben, door bemiddeling van Vereeniging toestemming verkrijgen tot het betrekken van een hoeveelheid accijnsvrije gedenatureerde aethylalcohol. Na daartoe gedaan verzoek heeft de Wnd. Secretaris-Generaal van het Departement van Financiën medegedeeld er in beginsel geen bezwaar tegen te hebben ten behoeve van dezelfde categorie leden eveneens vrijdom van invoerrecht te verleenen voor een bepaalde, per jaarlijksch tijdvak vast te stellen, hoeveelheid methylalcohol.

De vrijdom moet door de Ned. Chem. Vereeniging schriftelijk worden aangevraagd aan de afdeling accijnzen van het Departement.

De aanvragen moeten de volgende gegevens bevatten:

- 1e. den naam en het adres van het lid;
- 2e. het doel, waarvoor de methylalcohol noodig is;
- 3e. de aanduiding van de ligging van het laboratorium;
- 4e. de hoeveelheid methylalcohol, waarvoor per jaarlijksch tijdvak vrijdom van invoerrecht wordt gevraagd.

Het Departement behoudt zich voor, elk geval op zich zelf te beoordeelen.

De vrijdom zal eventueel worden verleend onder voorwaarde, dat de methylalcohol onder ambtelijk toezicht wordt gedenatureerd, ter keuze van belanghebbende met 5% benzeen, 5% toluen, 5% xyleen of 2% aceton.

De methylalcohol kan niet van Rijkswegen worden verstrekt.

De te volgen weg is dus vrijwel gelijk aan die, welke bij de aanvraag om accijnsvrije aethylalcohol door onze bemiddeling gebruikelijk is.

Agenda van Vergaderingen.

- 31 October. Sectie Nederland van de Internationale Bodemkundige Vereeniging (Utrecht): De bodem in de techniek. Zie Chem. Weekblad, pg. 535.
- 31 " Nederlandsche Natuurkundige Vereeniging (Utrecht): Symposium over Kernphysica. Zie Chem. Weekblad, pg. 535.
- 14 November. Nederl. Natuurkundige Ver. (Amsterdam): J. de Boer, De theorie der dielectrische polarisatie van polaire media. J. L. H. Jonker, Electronenbanen in versterkerbuizen. Zie Chem. Weekblad, pg. 575.

Aangeboden betrekkingen.

Zie blz. 576.

MEDEDEELINGEN VAN HET SECRETARIAAT DER NEDERLANDSCHE CHEMISCHE VEREENIGING

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

Nieuwe leden.

De in het Chemisch Weekblad van 29 Augustus 1942 onder 173 en 174 genoemde candidaat-leden zijn thans aangenomen als gewone leden.

Candidaat-leden per 1 Januari 1943.

- 1: Boon (J. E. van der), chem. stud., Overveen, Ernst Casimir-laan 18; voorgesteld door Dr. E. H. Buchner te Amsterdam en Ir. P. C. van Steenwijk te Haarlem.
- 2: Duin (H. J.), chem. cand., Amsterdam, Nassaukade 348 huis; voorgesteld door Prof. Dr. J. A. A. Ketelaar en Dr. H. Gerding, beiden te Amsterdam.
- 3: Ploeg (Tj. van der), nat. phil. cand., Amsterdam, Joh. Verhulststraat 214 huis; voorgesteld door Drs. J. W. Schuijl te Doetinchem en Drs. J. Groen te Amsterdam.
- 4: Schilthuis (Mej. C. C.), chem. cand., Santpoort-station, Vinkenbaan 34;
- 5: Smits (D. W.), chem. cand., Bussum, Statenlaan 12;
- 6: Walop (J. N.), chem. cand., Amsterdam, Bernard Koekstraat 16; allen voorgesteld door Prof. Dr. J. A. A. Ketelaar en Dr. H. Gerding, beiden te Amsterdam.

VERBETERINGEN EN AANVULLINGEN VAN DE LEDENLIJST 1941.

- Blz. 26: Bartstra (Dr. E. A. C.), Dordrecht, Reeweg Oost 2.
 „ 52: Holleman (Drs. J. W.), Rhenen, Spoorbaanweg 1.
 „ 57: Karsten (Prof. Dr. P.), Delft, de Vries van Heystplein 2, p.a. lab. v. analytische scheikunde.
 „ 70: Nanninga (Drs. L. B.), Amsterdam-Z., Beethovenstraat 57 boven, ass. pathologisch lab. van het W.G.
 „ 72: Nijveld (Dr. H. A. W.), Amsterdam-W., Postjeskade 631, hoofdass. a. h. pathologisch lab. van het W.G.
 „ 87: Stenfert Kroese (H. A.), chem. cand., Groningen, Vlasstraat 11a.
 „ 95: Vreeswijk. (Mej. Ir. A. C. van), Delft, Oude Delft 180 A, technologic b. h. Vezelinstituut T.N.O.

541.1(08)

VERSLAG VAN DE GECOMBINEERDE VERGADERING VAN DE SECTIES VOOR PHYSISCHE CHEMIE EN VOOR KOLLOIDCHEMIE OP DONDERDAG 23 JULI 1942 TE UTRECHT.

De plaatsvervangende voorzitter, mejuffrouw Dr. Ir. A. E. Korvezee, opende om 14.05 uur de vergadering. De voorzitter der beide Secties, Prof. Dr. H. J. C. Tendeloo, kon door omstandigheden buiten zijn wil niet op de vergadering aanwezig zijn. Mejuffrouw Korvezee spreekt de hoop uit, dat we Prof. Tendeloo weer spoedig in ons midden zullen zien. De vergadering betuigt hiermede haar instemming. Mejuffrouw Korvezee heet de aanwezigen welkom, in het bijzonder zich richtend tot de sprekers van dezen middag.

Hierna volgen vier voordrachten, gehouden door de heeren Dr. A. H. W. Aten Jr. over „Gasadsorptie”, Dr. E. J. W. Verwey over „De theorie voor de wisselwerking van twee electrochemische dubbellen, in verband met de krachten tusschen de deeltjes in suspensies en lyophobe solen”, Dr. H. de Bruyn over „De viscositeit van geconcentreerde suspensies”, en Dr. Ing. H. C. S. Snethlage „Over den invloed der temperatuur op de reactiesnelheid in oplosingen”. De geanimeerde discussie, die op elk dezer voordrachten volgt, geeft blijk van de belangstelling, die deze onderwerpen getrokken hebben. De tekst der voordrachten met de discussies zullen als afzonderlijke verhandelingen in het Chemisch Weekblad opgenomen worden. Om 16.50 uur wordt de vergadering, die volgens de presentielijst 75 bezoekers telde, gesloten.

De secretaris-penningmeester van de
Sectie voor Kolloidchemie,
Dr. J. TH. G. OVERBEEK.

541.183.26

GASADSORPTIE *)

door

A. H. W. ATEN Jr.

Adsorptie van dampen beneden de kritische temperatuur aan sterk adsorberende stoffen zooals houtskool, kan volgens Goldmann en Polanyi¹⁾ het best beschreven worden met behulp van de adsorptiepotentiaal. Structuur en dichtheid van de geadsorbeerde damp zijn namelijk gelijk aan structuur en dichtheid van de vloeistof, zoodat door twee verschillende geadsorbeerde dampen eenzelfde gedeelte van de adsorptieruimte gevuld zal worden wanneer de geadsorbeerde volumina — als vloeistof gemeten — gelijk zijn. Dit heeft tengevolge, dat als we voor verschillende hoeveelheden geadsorbeerde damp de dampdrukformule bepalen:

$$\ln p = \frac{Q}{RT} + F,$$

*) Voordracht, gehouden in de gecombineerde vergadering der Sectie voor Physische Chemie en voor Kolloidchemie op 23 Juli 1942 te Utrecht.

¹⁾ Goldmann en Polanyi, Z. physik. Chem. 132, 321 (1928). Z.g geactiveerde adsorptie wordt buiten beschouwing gelaten.

de grootheid F onafhankelijk is van de hoeveelheid geadsorbeerde damp en gelijk aan de corresponderende constante in de dampdrukformule van de zuivere vloeistof. Bovendien blijkt, dat als voor een geadsorbeerden damp Q bekend is als functie van het geadsorbeerde volume, Q voor andere dampen berekend kan worden. Wanneer van twee dampen (aan hetzelfde adsorbens) de geadsorbeerde volumina (als vloeistof gemeten) gelijk zijn, verhouden de waarden van Q zich nl. als de wortels der grootheden a uit de vergelijking van van der Waals²⁾.

Het lijkt de moeite waard te zoeken naar een analoog voorschrift voor de behandeling van de adsorptie der gassen. In de omgeving van de kritische temperatuur zijn de omstandigheden tamelijk gecompliceerd, maar bij hogere temperatuur wordt de toestand weer overzichtelijker. Het blijkt, dat (wanneer men tenminste al te kleine hoeveelheden geadsorbeerd gas buiten beschouwing laat) de waarde van Q practisch onafhankelijk is van de temperatuur en van de hoeveelheid geadsorbeerd gas³⁾. Het is dan dus mogelijk om met behulp van deze bekende waarde van Q voor een bepaald gas de geheele adsorptie aan een bepaald adsorbens, mits men zich beperkt tot voldoende hoge temperaturen, voor te stellen door één lijn, die de waarde van F aangeeft als functie van de geadsorbeerde hoeveelheid.

Men kan bij gasadsorptie natuurlijk niet meer gebruik maken van den vloeistofoestand als vergelijkingsobject. Men kan echter probeeren de theorie der corresponderende toestanden zoodanig uit te breiden, dat er geadsorbeerde gassen onder vallen. Men komt dan tot de conclusie, dat wanneer voor twee geadsorbeerde gassen Q/T dezelfde waarde heeft en een gelijke fractie van de adsorptieruimte gevuld is, de dichtheden der geadsorbeerde fasen zich verhouden als de kritische dichtheden en de drukken als de kritische drukken. Hieruit volgt, dat, als men voor verschillende aan hetzelfde adsorbens geadsorbeerde gassen F uitzet als functie van het product van het aantal cm^3 geadsorbeerd gas = c (gemeten bij 0°C en 760 mm druk) en de constante b van van der Waals van het gas, lijnen verkregen worden, die door verschuiving in verticale richting tot samenvallen gebracht kunnen worden. Voor twee gassen is het verschil van F bij gelijke waarde van $c \cdot b$ gelijk aan het verschil van de logarithmen der kritische drukken. Miss Homfray heeft metingen uitgevoerd van de adsorptie van N_2 , O_2 , Ar, CO, CO_2 , CH_4 en C_2H_4 aan houtskool. De uit deze metingen berekende waarden van F liggen op krommen, die met de bovenbeschreven theorie in bevredigende overeenstemming zijn. In hoeverre gassen met sterke dipoolmomenten ook onder de beschreven theorie vallen is nog niet te zeggen.

De behandelde theorie maakt het mogelijk om, als de adsorptie van één gas aan een adsorbens bekend is, de adsorptie van een ander gas te berekenen als met dit gas bij één temperatuur en één druk een adsorptiemeting is uitgevoerd, zoodat Q berekend kan worden.

Het is de bedoeling, dat over dit onderwerp een uitvoeriger publicatie zal volgen.

²⁾ Lindau, Kolloid-Z. 60, 253 (1932).

³⁾ Metingen van Miss Homfray (Z. physik. Chem. 74, 196 (1910)) berekend door Mej. Modderman (Diss. Utrecht 1928).

Discussie:

Prof. Ketelaar merkt op: De constante in de formule voor den dampdruk geeft spreker aan door F . Ware het niet beter hiervoor S te kiezen, daar het hier in feite de adsorptie-entropie betreft. Door dit punt naar voren te brengen is ook de betekenis van deze grootheid iets beter te realiseren.

Spreker antwoordt: Deze grootheid wordt in de dampdrukformule van normale vloeistoffen meestal als C geschreven. Waarschijnlijk zou het beter zijn in plaats daarvan ΔS te schrijven.

541.182.6 : 537.241

DE THEORIE VOOR DE WISSELWERKING VAN TWEE ELECTROCHEMISCHE DUBBELLAGEN, IN VERBAND MET DE KRACHTEN TUSSCHEN DE DEELTJES IN SUSPENSIES EN LYOPHOBE SOLEN *)

door

E. J. W. VERWEY.

1. Wij zijn gewend te zeggen, dat in een suspensie of een lyophoob sol de deeltjes elkander afstooten ten gevolge van hun elektrische ladingen. Het is duidelijk, dat dit een slordige wijze van uitdrukken is. Immers wij weten, dat de deeltjes geen eigenlijke vrije lading dragen, doch slechts omringd zijn door een dubbellaag, die naar buiten elektrisch neutraal is. Een essentieel punt in de wisselwerking van twee deeltjes moet dus schuilen in de omstandigheid, dat deze dubbellaag in de oplossing rondom het deeltje een zekere uitgebreidheid bezit. Immers, als de dubbellaag atomaire dikte had (dus bijv. een negatieve wandlading en een even groote positieve lading, gedragen door positieve ionen in de oplossing tegen den wand geplakt), dan was op eenige malen 10^{-8} cm van het deeltje het veld van de dubbellaag reeds nul, en dus zou er ook geen waarneembare wisselwerking meer tusschen de deeltjes zijn, behalve de van der Waals-London attractie tusschen de atomen van verschillende deeltjes, die de deeltjes alle aan elkander zou doen kleven. Een dergelijke toestand ware (in theorie) slechts denkbaar voor het absolute nulpunt van de temperatuur. In werkelijkheid kan alleen de negatieve wandlading (bij vaste deeltjes) als oppervlaktelading worden beschouwd en is de positieve tegenlading een „diffuse” lading, die zich in verdunde electrolyt-oplossingen ongeveer 1000 Å diep in de vloeistof uitbreidt, doordat de ionen zich tengevolge van hun temperatuurbeweging eenigermate aan de elektrische krachten kunnen onttrekken. De theorie hiervoor is gegeven door Gouy en Chapman, en dezelfde beschouwingen zijn later, in vereenvoudigden vorm, ook door Debye en Hückel in hun theorie voor de sterke electrolyten verwerkt.

De vraag van de wisselwerking van twee kolloïde deeltjes komt dus neer op de vraag, wat er gebeurt, als de diffuse ladingswolken van de deeltjes elkander

beginnen te doordringen. Het is heelemaal niet a priori duidelijk, dat het gevolg van deze doordringing een afstooting tusschen de deeltjes zal zijn.

Dat dit probleem niet eenvoudig is, blijkt uit de sterk uiteenlopende resultaten, die verschillende auteurs hebben verkregen. Merkwaardigerwijs is dit vraagstuk ongeveer tegelijkertijd (eind 1938, begin 1939) door verschillende onderzoekers onafhankelijk van elkaar aangesneden.

Het uitvoerigst zijn wel de theoretische onderzoeken van Levine en Dube, die omvangrijke en gecompliceerde berekeningen hebben opgezet voor het geval van twee bolvormige deeltjes. Hun resultaat is zeer merkwaardig, nl. zij vinden een diep minimum in de potentiaalkromme van de twee deeltjes, d.w.z. een sterke attractie, behalve wanneer de deeltjes elkander zeer dicht naderen. Levine acht dit minimum zeer essentieel voor de verklaring van de thixotropie en dergelijke verschijnselen, die met de wisselwerking van de deeltjes samenhangen.

Een enigszins tweeslachtige theorie van totaal anderen aard en wijze van aanpakken is afkomstig van Langmuir. Deze meent eveneens te vinden, dat de dubbellaagwisselwerking onder bepaalde omstandigheden tot attractiekrachten aanleiding kan geven, die de oorzaak zijn van de vorming van coacervaten, eiwitkristallen, thixotrope gelen, enz.

Een essentieel verschil tusschen Langmuir en Levine is evenwel, dat voor het geval van twee evenwijdige vlakke platen (dus 2 dubbellagen in één dimensie) Langmuir een afstooting krijgt, terwijl de behandelingswijze van Levine voor dat geval een zuivere attractie zou opleveren.

Het geval van twee vlakke platen is eveneens, met verschillend resultaat, behandeld door Corkill en Rosenhead (attractie), Derjaguin (afstooting) en Bergmann, Löw-Beer en Zocher (eveneens afstooting).

In de stukken voor de „General Discussion on the Electrical Double Layer” en de schriftelijke discussies, die op dit nimmer gehouden symposium gevolgd zijn (1939—1940), is de discrepantie tusschen bijv. de resultaten van Levine en Derjaguin een belangrijk onderwerp geweest. Door deze discussie zijn de verschillende meeningen niet nader tot elkaar gekomen en daarna heeft de oorlogssituatie het contact onmogelijk gemaakt.

Het blijkt nu inderdaad mogelijk, hier een oplossing te vinden voor de moeilijkheden en te laten zien, hoe de geheel uiteenlopende behandelingswijzen, mits juist toegepast, wel degelijk alle hetzelfde resultaat leveren. Dit resultaat is, dat de dubbellaagwisselwerking in het algemeen leidt tot een afstotende kracht tusschen de deeltjes.

2. Potentiaal en ladingsverdeling van de wisselwerking.

Daar het ons hier geheel om de principes gaat, zullen wij ons beperken tot het geval van twee evenwijdige vlakke platen, gedompeld in een verdunde electrolytoplossing. Wij zullen voorts niet ingaan op den mathematischen kant van het vraagstuk en nog een aantal vereenvoudigende veronderstellingen gebruiken, die het wezen van het probleem onaangetast laten. De in de grafieken gegeven krommen zijn namelijk berekend in de onderstelling, dat de platen

*) Voordracht, gehouden in de gecombineerde vergadering der Secties voor Fysische chemie en voor Kolloïdchemie, op 23 Juli 1942 te Utrecht. Figuren verstrekt door den schrijver.

gedompeld zijn in een oneindig groote hoeveelheid van de oplossing, dat de ionen van het electrolyt éénwaardig zijn, geen afmetingen hebben en geen specifieke adsorptiekrachten t.o.v. den wand bezitten.

Het oppervlak van deze platen is dus bedekt met een dubbellaag, waarvan de laag in de vloeistof zich over eenigen afstand van den wand uitstrekt. Wij vragen ons nu in de eerste plaats af, in hoeverre de potentiaal en de ladingsverdeling zich wijzigt, indien de afstand van beide platen verkleind wordt.

Reeds voor dit geval is een expliciete oplossing van de potentiaalfunctie niet te geven en wij moeten ons behelpen met benaderingen of numerieke berekeningen. Het verloop van de potentiaal voor verschillende plaatafstanden in een bepaald geval is weergegeven in fig. 1.

Belangrijk zijn daarin twee punten:

a. Aangenomen is, dat de potentiaal op het oppervlak van de deeltjes onafhankelijk is van den plaatafstand. Over dit punt is onder de zoo juist genoemde auteurs eenige oneenigheid: sommigen houden de lading constant, of ook wel het potentiaalverschil tusschen den wand en het punt midden tusschen de platen.

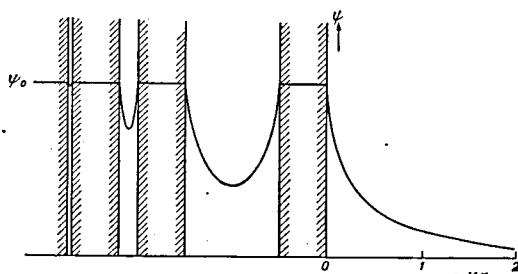


Fig. 1.

Potentiaalverloop tusschen evenwijdige platen, gedompeld in een verdunde electrolytoplossing, in het geval, dat $\psi_0 = 230$ mV, voor verschillende plaatafstanden. De lengtecoördinaat (x) en de plaatafstand ($2a$) zijn daarbij uitgedrukt in de karakteristieke

$$\text{lengte } 1/\kappa = \sqrt{\frac{\epsilon k T}{8 \pi n e^2}}$$

De figuur geeft $\psi(x)$ respectievelijk voor $\kappa a = 0.02$, $\kappa a = 0.1$, $\kappa a = 0.5$ en $\kappa a = \infty$.

Zolang wij evenwichtstoestanden beschouwen (en dit is in 't algemeen in overeenstemming met de werkelijkheid) is de veronderstelling $\psi_0 = \text{constant}$ de enig juiste. Immers, deze wandpotential t.o.v. de ladingsvrije oplossing is vastgelegd door de chemische eigenschappen van het gekozen systeem. Om een voorbeeld te noemen: dat AgJ negatief geladen is in zuiver water, beteekent eigenlijk, dat de „oplosbaarheid” van het Ag⁺ in water groter is dan die van het J⁻ ion. Dit wordt dus bepaald door de individuele eigenschappen van het Ag⁺ resp. het J⁻ ion. Thermodynamisch: het potentiaalverschil $e\psi_0$ in den evenwichtstoestand is gelijk aan het verschil in chemische potentiaal $\Delta\mu$ voor een Ag⁺ ion in het AgJ-oppervlak en een Ag⁺ ion in de verzadigde waterige AgJ-oplossing *).

b. De doordringing heeft ten gevolge, dat de potentiaal in het midden niet meer naar nul gaat, doch

daar een eindige waarde bereikt. Dit beteekent, dat aldaar ook de ladingsdichtheid ongelijk nul is. Vooral, wanneer de platen zeer dicht bij elkander komen en hun afstand kleiner wordt dan de uitgebreidheid van één dubbellaag, is er onvoldoende ruimte, voor de lading tusschen de platen beschikbaar; aangezien volgens (a) de wandpotential niet mag oploopen, is het gevolg, dat de dubbellaaglading (bijv. de lading op één plaat, of die in de helft van het systeem tusschen de platen) moet afnemen. Wij kunnen dit ook direct uit de potentiaalfiguur aflezen: $\left(\frac{d\psi}{dx}\right)_0$ is

immers volgens een bekend theorema van de electriciteitsleer een directe maat voor de grootte van de oppervlaktelading op den wand. Fig. 2 geeft voor een bepaald geval de dubbellaaglading en de potentiaal midden tusschen de platen als een functie van den plaatafstand.

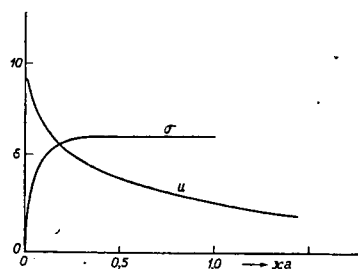


Fig. 2.

De potentiaal midden tusschen de platen ($u = \frac{e\psi_0}{kT}$) en de dubbellaaglading (σ) als functie van den plaatafstand, voor hetzelfde geval als fig. 1 ($\psi_0 = 230$ mV).

Deze vermindering van de dubbellaaglading tengevolge van de wisselwerking beteekent dat, in het geval van AgJ, J⁻ ionen van den wand naar de oplossing overgaan, wanneer de „deeltjes” dicht bij elkander geraken, en omgekeerd.

3. De vrije energie.

Wij kunnen nu twee wegen inslaan om hieruit tot de optredende kracht tusschen de platen te geraken. In de eerste plaats kunnen wij een directe berekening van de kracht probeeren, in de tweede plaats kunnen wij de vrije energie van het systeem als functie van den afstand trachten te bepalen en aldus komen tot de kracht. De tweede is in principe de mooiste: 1° omdat deze methode veel algemeener toe te passen is dan de eerste, die bij voorbeeld al niet goed meer uitvoerbaar wordt, wanneer wij overgaan naar het geval van twee bolvormige deeltjes; 2° omdat de weg via de vrije energie, juist omdat wij daarbij stuiten op een aantal moeilijkheden van thermodynamischen aard, een beter inzicht verschaft in het wezen van het verschijnsel; 3° omdat wij voor de toepassing van de theorie op kolloidchemische problemen meer hebben aan een betrekking voor de potentieele energie van twee deeltjes dan voor de kracht.

Aangezien de wisselwerking van twee dubbellen feitelijk neerkomt op het gedeeltelijk verdwijnen van de dubbellaag, is het voor ons probleem in de eerste plaats belangrijk, ons af te vragen, of de vrije energie van de dubbellaag positief of negatief is. Immers is deze negatief, d.w.z. moeten wij arbeid verrichten om de dubbellaag te doen verdwijnen, dan zal het resultaat in elk geval afstooting zijn voor het geval van

*) De z.g. χ -potential aan het grensvlak AgJ-water kan hier buiten beschouwing blijven en wij willen deze daarom in dit betoog = 0 stellen.

twee platen en a fortiori voor andere gevallen, waarin nog vervorming van de ladingswolken in aanmerking moet worden genomen.

Nu moet het a priori duidelijk zijn, dat de vrije energie van de dubbellaag inderdaad negatief is. Immers, brengen wij een stof als AgJ in contact met zijn verzadigde oplossing, dan vormt zich aan het grensvlak vanzelf een dubbellaag en deze vorming moet onvermijdelijk arbeidswinst beteekenen. In principe zouden wij deze arbeidswinst met behulp van een uitwendigen stroomkring op een of andere wijze kunnen registreren.

Precies hetzelfde volgt ook uit de bekende proeven van Gouy en Frumkin over de z.g. electrocapillaire kromme. Deze leeren ons immers, dat de grensvlakspanning kwik-electrolytoplossing maximaal is voor die uitwendig aangelegde elektrische spanning, waarvoor de dubbellaaglading juist door nul gaat. Links en rechts van dit punt is de grensvlakspanning verlaagd, d.w.z. de arbeid, die wij moeten verrichten om het grensvlak met 1 cm^2 te vergrooten, is over een zeker bedrag verkleind; dit bedrag is juist de vrije energie van de dubbellaag, dus de arbeid, die gewonnen wordt, doordat op het nieuwe oppervlak een dubbellaag gevormd wordt.

De vrije energie van de dubbellaag is dus altijd negatief, de wisselwerking moet altijd een afstoting opleveren.

Het is nu zeer instructief, na te gaan, waardoor de afwijkende resultaten van bijv. Levine en Dubé worden veroorzaakt. Deze auteurs berekenen de totale veldenergie, zetelend in het door hen beschouwde systeem van twee bolvormige deeltjes met hun gedeeltelijk overlappende dubbellagen. Beschouwen wij deze veldenergie wederom voor één enkele dubbellaag afzonderlijk, dan is het onmiddellijk duidelijk, dat deze behandelingswijze nooit juist kan zijn, immers, de veldenergie van één dubbellaag, hier te vergelijken met een elektrische condensator, is positief: energie wordt gewonnen als wij den condensator ontladen.

Er schuilen in deze behandelingswijze twee fouten:

a) De eerste is het minst ernstig in haar gevolgen en alleen van belang, als wij kwantitatief juiste resultaten wenschen; het is namelijk onjuist, dat de elektrische arbeid, die door een dubbellaagsysteem kan worden geleverd, identiek is met de veldenergie. Immers, wij zouden een dubbellaag kunnen vergelijken met een condensator, waarvan één plaat onderworpen is aan de thermische beweging. Ontladen wij namelijk de dubbellaag door een geleidelijke ontlading van alle deelnemende ionen, dan wordt de dubbellaag onder het ontladen steeds ijler, doordat de ionen steeds gemakkelijker aan hun temperatuur-beweging kunnen gehoorzamen en dus geleidelijk aan de attractie van de wandlading ontsnappen. De daarvoor noodige energie wordt geleverd door de thermische beweging van de ionen en bij isotherme ontlading moet dus warmte uit een warmereservoir in ons systeem stroomen. De gewonnen arbeid is dus altijd groter dan de veldenergie, de energie, die wij zouden winnen als wij de ionen op hun plaats vasthielden.

b) Veel ernstiger in haar gevolgen is de tweede fout, aangezien deze de oorzaak is van het onjuiste teeken. Immers, wij hebben nu wel rekening gehouden

met de energie, die wij winnen, als wij de ladingen afbreken, wanneer met toenemende wisselwerking er lading verdwijnt, maar wij hebben nog geen rekening gehouden met het reeds genoemde feit, dat daarvoor ionen van één phase naar de andere moeten overgaan. Wij moeten daarvoor bij het AgJ de J^- ionen brengen naar de oplossing, waar zij, zuiver chemisch gesproken, liever niet zitten; getuige: hun preferentie voor het AgJ-oppervlak. Met andere woorden: wij moeten voor het overbrengen van deze ionen een zekere hoeveelheid *chemische energie* verrichten en het blijkt, dat deze altijd groter is dan de gewonnen elektrische arbeid, onder a) bedoeld.

Zoo is tenslotte weer voldaan aan de voorwaarde, dat de totale vrije energie van de dubbellaag negatief is en wij kunnen concluderen, dat de chemische energieveranderingen bij het „bijregelingsproces” van de lading (dat weer een onmiddellijk gevolg is van veranderingen in den deeltjesafstand) een belangrijke rol spelen in het verschijnsel, en het teeken van de kracht bepalen.

Wij kunnen nu de theorie ook kwantitatief uitwerken, hetgeen dus neerkomt op een berekening van de onder a) en b) genoemde energieën. De vrije elec-

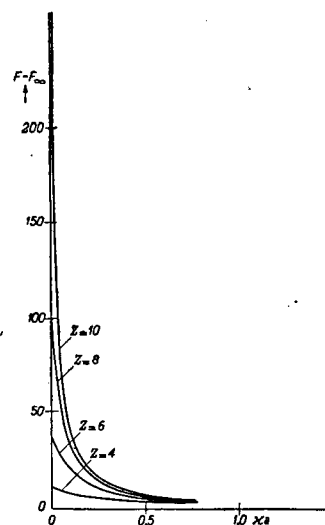


Fig. 3.

De potentieele energie (uitgedrukt in willekeurige eenheden) als functie van den plaatafstand voor verschillende waarden van de dubbellaagpotentialiaal ($z = \frac{e\psi_0}{kT} = 10$ of $\psi_0 = 250 \text{ mV}$; $z = 8$ of $\psi_0 = 200 \text{ mV}$; $z = 6$ of $\psi_0 = 150 \text{ mV}$ en $z = 4$ of $\psi_0 = 100 \text{ mV}$).

trische energie wordt dus berekend als de energie, die wij winnen, als wij de ionen van het systeem stapje voor stapje isotherm ontladen *), en daarbij komt dan

*) Men kan nog langs anderen weg een algemeene uitdrukking voor deze grootte afleiden, die weliswaar mathematisch minder plezierig is, maar het voordeel heeft te demonstreeren dat de vrije elektrische energie altijd kleiner is dan minus de chemische energie.

De ontlading van de dubbellaag denken we ons dan bewerkstelligd, door in stapjes zooveel J^- -ionen van den wand naar het hart van de oplossing over te brengen, dat de dubbellaag ten slotte geheel verdwenen is. De dubbellaag-potentiaal daalt hierbij dus geleidelijk van ψ_0 tot 0. De hoeveelheid chemische energie die we hierbij moeten verrichten is voor elk stapje gelijk, nl. $\Delta\mu$ of $e\psi_0$ per ion, en in totaal voor het geheele ontladingsproces per cm^2 dubbellaag $\sigma\psi_0$. De hoeveelheid elektrische energie die wij winnen wordt echter voor elk opvolgend stapje

nog de chemische energie. Reeds voor het geval van twee vlakke platen en in de vereenvoudigde Debye-Hückel theorie ($e\psi_0 \ll kT$) vereischt de bepaling van de vrije elektrische energie eenig gereken. In werkelijkheid is echter $e\psi_0$ bijna altijd groot t.o.v. kT . In dat geval verkrijgen wij expliciete benaderingsformules, die strikt genomen slechts gelden voor niet te lage waarden van de potentiaal midden tusschen de platen, maar die zelfs voor $e\psi_0 \propto kT$ nog zeer nauwkeurig zijn. Dit stelt ons in staat, voor alle mogelijke waarden van ψ_0 en van de electrolytconcentratie de potentiaalkromme gemakkelijk te bepalen, en deze te vergelijken met de van der Waals-London potentiaal, op de wijze als dit door Hamaker reeds kwalitatief gedaan is in zijn discussie van kolloidchemische verschijnselen in de taal der potentiaalkrommen.

Fig. 3 geeft het verloop van de vrije energiekromme dank zij de dubbellaagwisselwerking voor een aantal waarden van ψ_0 ; wij zien daaruit, dat de afstootingspotentiaal voor groote plaatafstanden weinig afhangt van de waarde van ψ_0 , voor kleine afstanden echter loopt de afstootingspotentiaal met toenemende waarden van ψ_0 buitengewoon snel op. Dit maakt begrijpelijk, dat in de kolloidchemie vaak wordt gevonden, dat een bepaalde „kritische” potentiaal noodig is om vlokking te verhinderen. De theorie leert, dat bij een gemiddelde van der Waals-London attractie voor een potentiaal van ongeveer 100 mV de afstooting het altijd wint van de attractie, en dit is juist de waarde, die daarvoor experimenteel gevonden wordt: een AgJ-sol bijvoorbeeld is alleen stabiel, als de p_{Ag} ongeveer twee eenheden van het ladingsnulpunt verwijderd is, hetgeen overeenkomt met een dubbellaagpotentiaal van ongeveer 2×58 mV.

Discussie:

Prof. Kruyt zegt: Het is verheugend, dat dit fundamentele vraagstuk tot oplossing is gebracht.

Het is toch in het algemeen geoorloofd de dubbellaag als condensator te beschouwen, als men de ruimtelading in een zwaartepuntsvlak geconcentreerd denkt?

Dr. Verwey antwoordt, dat dit inderdaad het geval is, zolang men zich tot statische beschouwingen bepaalt.

Prof. Cohen vraagt hoe de totale uitkomst van Langmuir en die van den spreker zich onderling verhouden?

Antwoord: Deze vraag is, wat het eerste gedeelte van Langmuir's theoretische beschouwingen betreft, moeilijk te beantwoorden, daar een directe vergelijking niet goed mogelijk is. Naar de meening van spr. berust dit gedeelte op een onjuist gebruik van een bepaalde benadering in de theorie van Debye en Hückel voor electrolyten. Aan het slot van zijn artikel geeft L. echter een directe berekening van de kracht voor twee evenwijdige platen, op grond van een beschouwing van den osmotischen druk, en deze is juist.

kleiner, en bedraagt alleen voor het eerste stapje $e\psi_0$; in totaal voor het heele proces vinden we voor de vrije elektrische energie $\int \varphi_0(\sigma) d\sigma$, wat altijd kleiner is dan $\sigma\psi_0$.

Prof. Ketelaar vraagt:

1°. Wat is de beteekenis van de waarde $F - F_\infty$ voor den afstand gelijk nul? Deze waarde is toch onafhankelijk van de theorie der wisselwerking?

2°. De redeneering, dat de potentiaal aan den wand constant blijft, lijkt mij nog niet overtuigend; men kan zich voorstellen, dat er althans bij niet-geleidende stoffen potentiaalverschillen in de vaste stof optreden. Is er verschil tusschen geleiders en niet-geleiders?

Dr. Verwey antwoordt:

Ad 1°: De hier bedoelde grootte is natuurlijk een maat voor de vrije energie van één dubbellaag: voor afstand nul zijn de dubbellagen geheel verdwenen en is dus $F = 0$, d.w.z. de in de grafiek uitgezette grootte is dan juist gelijk aan $-F_\infty$. De vrije energie van één enkele dubbellaag volgt natuurlijk als bijzonder geval uit de algemeene theorie van het wisselwerkingsprobleem.

Ad 2°: Het is mogelijk, dat het hier bedoelde geval zich voordoet bij zeer slechte geleiders, bijv. paraffine. Bij alle karakteristieke lyophobe solen (AgJ, HgS, goud, oxyden, etc.) zullen we wel mogen aannemen, dat het verdelingsevenwicht van de potentiaal-bepalende ionen zich zoo snel instelt, dat bij afstandsverandering ten gevolge van de Brownsche beweging toch op elk punt van het oppervlak van de deeltjes evenwicht heerscht.

Dr. J. Th. G. Overbeek merkt nog op, dat men bij niet-instelling van het evenwicht het probleem met constante lading in plaats van met constante potentiaal moet beschouwen. Ook in dat geval zou er een afstooting worden gevonden (die nog sterker is dan in het geval van constante potentiaal).

Ir. H. Eilers vraagt: Heeft de electrolytconcentratie geen invloed op de grootte van de afstootende krachten?

Spr. antwoordt, dat deze een zeer grooten invloed heeft op den vorm van de F -curven en dus op de grootte van de afstootende kracht. Deze invloed is ongeveer in overeenstemming met wat we op grond van het experiment moeten verwachten, doch is nog niet in details onderzocht.

Literatuur:

- H. C. Hamaker, Chem. Weekblad 35, 47 (1938); zie ook „Hydrophobic Colloids”, Uitg. Kolloidchem. Sectie, D. B. Centen, Amsterdam, blz. 16.
E. J. W. Verwey, Chem. Weekblad 36, 800 (1939).
S. Levine, Proc. Roy. Soc. A 170, 145, 165 (1939).
S. Levine and G. P. Dube, Trans. Faraday Soc. 35, 1125 (1939); 36, 215 (1940).
I. Langmuir, J. Chem. Phys. 6, 873 (1938).
B. Derjaguin, Acta Physicochimica U.S.S.R. 10, 333 (1939).
Trans. Faraday Soc. 36, 203 (1940).
Corkill and Rosenhead, Proc. Roy. Soc. A 172, 410 (1939).
P. Bergmann, P. Löw-Beer en H. Zocher, Z. physik. Chem. A 181, 301 (1938).
E. J. W. Verwey en J. Th. G. Overbeek, Een aantal artt. te verschijnen in Physica.

Eindhoven, Natuurkundig Laboratorium der N.V. Philips' Gloeilampenfabrieken, 9 Juli 1942.

541.182.6 : 532.13
DE VISCOSITEIT VAN GECONCENTREERDE
SUSPENSIES *)

door
H. DE BRUYN.

Het zal U bekend zijn, dat voor vele gebieden der technische en wetenschappelijke colloidchemie de viscosimetrische gegevens van een systeem van grote waarde kunnen zijn.

Hoewel men dientengevolge over een zeer uitgebreid feitenmateriaal beschikt aangaande de rheologie van suspensies, is het nog niet mogelijk gebleken om tot een exacte beschrijving te komen van hetgeen bij de stroming ener suspensie eigenlijk in de suspensie plaats grijpt.

Wel is waar heeft reeds in 1906 Einstein¹⁾ een betrekking voor de viscositeit van suspensies afgeleid, waaraan een bepaald fysisch beeld ten grondslag lag, de toepasbaarheid van zijn theorie bleek bij verificatie met het experiment slechts beperkt tot zeer verdunde systemen, terwijl uit technisch en wetenschappelijk oogpunt de geconcentreerde systemen het interessantst zijn.

Bij een nadere beschouwing van de door Burgers²⁾ gegeven afleiding der Einsteinsche relatie constateerden wij nu, dat bij het consequent doorvoeren van de door Burgers gevolgde methode het zeer waarschijnlijk geacht kan worden, dat men tot een exacte beschrijving van het rheologische gedrag van een suspensie kan komen.

Het verschil in theoretische behandelingswijze van het probleem tussen Einstein en Burgers is hierin gelegen, dat Einstein de door de gesuspendeerde deeltjes veroorzaakte viscositeitsverhoging *energetisch* afleidt, Burgers *dynamisch*.

Ik zal trachten deze dynamische beschouwingwijze, door Burgers bedoeld voor de afleiding der Einsteinsche relatie, die echter in principe door het aanbrengen van enige aanvullingen ook voor de theorie der geconcentreerde systemen bruikbaar is, in het kort te schetsen.

Wij denken ons een eenvoudig laminair stroomstelsel met constante *snelheidsgradient* κ . Bevindt zich nu in de vloeistof een gesuspendeerd deeltje, dan zal tengevolge van deze snelheidsgradient het deeltje in een *roterende beweging* geraken.

Tussen de rotatie en de snelheidsgradient bestaat nu een eenvoudig verband:

$$\text{de hoeksnelheid } \omega = \frac{\kappa}{2};$$

wij hebben namelijk slechts rekening te houden met de gemiddelde tangentiële component van de grondstroom langs het oppervlak van een deeltje.

*) Voordracht gehouden in de gecombineerde vergadering der Secties voor Fysische Chemie en voor Kolloidchemie, op 23 Juli 1942 te Utrecht. Figuren verstrekt door den schrijver.

Een uitvoeriger verhandeling over dit onderwerp verschijnt in het Rec. trav. chim.

¹⁾ Einstein, Ann. Physik 19, 289 (1906); 34, 591 (1911).

²⁾ Burgers, Sec. Report on Viscosity and Plasticity Amsterdam (1938), p. 130.

Het is duidelijk, dat wanneer een slippen van de vloeistof langs het oppervlak van het deeltje is buitengesloten, in de vloeistofelementjes direct aanliggende tegen het deeltje, dezelfde beweging dus vertonend als de volume-elementjes van het deeltjesoppervlak, een *extra vloeistofstroming* zal optreden.

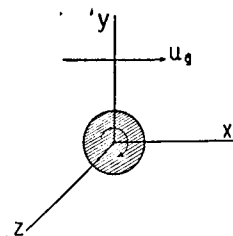


Fig. 1.

Wij denken ons het deeltje in het centrum van het coördinatensysteem. De *grondstroom* is nu voor te stellen door de componenten:

$$\begin{aligned} u_g &= \kappa y \\ v_g &= 0 \\ w_g &= 0 \end{aligned}$$

De *roterende beweging*, met het deeltje mee, door

$$\begin{aligned} u_r &= +\frac{\kappa y}{2} \\ v_r &= -\frac{\kappa x}{2} \\ w_r &= 0 \end{aligned}$$

De *extra vloeistofbeweging*, het verschil van deze twee, is dus gekarakteriseerd door:

$$\begin{aligned} u_e &= -\frac{\kappa y}{2} \\ v_e &= -\frac{\kappa x}{2} \\ w_e &= 0 \end{aligned}$$

Deze extra vloeistofbeweging kan men nu opvatten als te zijn veroorzaakt door een systeem van krachten, werkende in de oorsprong van het coördinatensysteem



Fig. 2a.

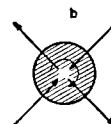


Fig. 2b.

(d.w.z. in het centrum van het deeltje). Schematisch is de extra vloeistofbeweging voor te stellen door fig. 2a, terwijl in fig. 2b het krachtsysteem, dat bij een dergelijke vloeistofbeweging past, is weergegeven.

Dit krachtsysteem, bestaande uit twee doubletten met tegengesteld teken en een multiplet van hoger orde, geeft aanleiding tot een vloeistofbeweging gekarakteriseerd door:

$$\begin{aligned} u' &= -6A \left(\frac{x^2 y}{r^5} + \frac{a^2 y}{5r^5} - \frac{a^2 x^2 y}{r^7} \right) & u_d &= -\frac{6A y}{5a^3} \\ v' &= -6A \left(\frac{y^2 x}{r^5} + \frac{a^2 x}{5r^5} - \frac{a^2 y^2 x}{r^7} \right) & \text{of } v_d &= -\frac{6Ax}{5a^3} \\ w' &= -6A \left(\frac{xyz}{r^5} - \frac{xyza^2}{r^7} \right) & w_d &= 0 \end{aligned}$$

aan het oppervlak van het gesuspendeerde deeltje (A is evenredig met de sterkte der krachten, a is de straal van het deeltje). Voor het oppervlak van het deeltje is r gelijk a .

Wanneer dus de extrastroom vervangen kan worden door deze doubletstroom, is de sterkte van het doublet gegeven door:

$$A = \frac{5}{12} \kappa a^3.$$

Men vraagt zich nu af of men van deze extra-vloeistofstroom, die in de onmiddellijke omgeving van een deeltje op zal treden, ook iets zal bespeuren op grote afstand van dit deeltje.

Dit is nu inderdaad het geval. Om dit in te zien denke men zich twee vlakken, evenwijdig met het $X-Z$ vlak op afstanden y is $+h$ resp. $-h$ van dit vlak verwijderd.

Een volume-elementje, tegen een van deze vlakken aanliggend, staat nu onder invloed van een *ergens tussen de twee vlakken opererend krachtsysteem* van het zoeven aangeduide type. De plaats van dit krachtsysteem is *even willekeurig* als de *positie van het gesuspendeerde deeltje* tussen de twee vlakken.

Wij moeten dus de gemiddelde snelheid van de extrastroom berekenen in het volume-elementje, tegen een der vlakken aanliggend:

$$\bar{u}_h = \frac{\int_{-2h}^{+2h} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} u' dx dy dz}{\int_{-2h}^{+2h} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} dx dy dz} = -\frac{8\pi Ah}{V}.$$

waarin V het tussen de twee vlakken gelegen volume voorstelt.

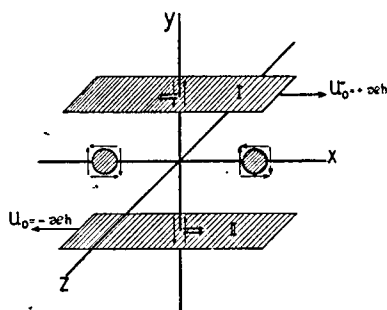


Fig. 3.

Het is duidelijk, dat langs de vlakken de gemiddelde waarde der y -component (v'), die uit evenveel gelijkwaardige $+$ en $-$ termen is opgebouwd, gelijk is aan nul.

Langs het vlak I treedt dus een *vertragsingsvector* op groot $\frac{-8\pi Ah}{V}$ en evenzo langs het vlak II.

Het is nu tevens duidelijk, dat de *overige deeltjes* ter plaatse van het beschouwde een *stoorstrooming* zullen veroorzaken. Om deze stoorstrooming nader te kunnen karakteriseren denken wij ons twee stellen evenwijdige vlakken $\alpha\alpha'$ en $\beta\beta'$ rakende aan het beschouwde deeltje (fig. 4). De deeltjes tussen ieder stel // vlakken gelegen zullen een strooming veroorzaken ter plaatsé van het beschouwde deeltje; de

deeltjes zich bevindende buiten deze ruimten heffen elkanders werking ter plaatse van het beschouwde deeltje op. In de plaats van de zoeven genoemde ver-

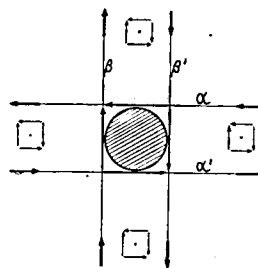


Fig. 4.

tragingsvectors komen nu *storingsvectors*, die in dezelfde richting wijzen, als deze eerste. Qua bedrag zijn ze echter niet gelijk.

In *eerste benadering* kan men aannemen, dat de grootte van deze storingsvectors *evenredig is met het aantal deeltjes per volume-eenheid*, dus met de concentratie der suspensie.

Voorts is het duidelijk, dat deze stoorstrooming *symmetrisch is t.o.v. de X- en Y-as*.

Verder mag men verwachten, dat evenals de *vertragsingsvectors*, de *storingsvectors evenredig zijn met de snelheidsgradient*.

Wij kunnen de stoorstrooming om het beschouwde deeltje dus in eerste benadering beschrijven door

$$u'' = -\frac{\kappa}{2} y k c$$

$$v'' = -\frac{\kappa}{2} x k c \quad \text{waarin } k \text{ een constante,}$$

$$w'' = 0$$

Het optreden van deze stoorstrooming betekent echter, dat wij zoeven bij het formuleren van de grondstroom een fout hebben gemaakt. Wanneer wij deze fout herstellen door bij de grondstroom de *stoorstrooming te verdisconteren*, vinden wij dus:

$$u_g^* = \kappa y - \frac{\kappa y}{2} k c$$

$$v_g^* = -\frac{\kappa x}{2} k c$$

$$w_g^* = 0$$

zodat de nieuwe karakteristiek van de *extra vloeistofstroom* wordt:

$$u_e^* = -\frac{\kappa y}{2} (1 - k c)$$

$$v_e^* = -\frac{\kappa x}{2} (1 - k c)$$

$$w_e^* = 0$$

Dientengevolge wordt nu de sterkte-factor van het krachtenstelsel:

$$A^* = A (1 - k c)$$

De vertragsingsvector wordt dus, wanneer de wisselwerking der deeltjes in eerste benadering in rekening wordt gebracht,

$$\bar{u}_h = \frac{-8\pi Ah}{V} (1 - k c)$$

voor ieder zich tussen de twee vlakken I en II, d.w.z. in de ruimte V , bevindend deeltje. Zijn er n deeltjes in deze ruimte, dan wordt de vertragsvector dus n keer zo groot.

Aangezien $A = \frac{5}{12} \kappa a^3$ en $\frac{4\pi a^3 n}{3V} = c$ wordt dus:

$$\bar{u}_h = \frac{5}{2} \kappa h c (1 - kc).$$

Nu is κh niets anders dan het bedrag van de snelheid ter plaatse van het vlak I of II, voor het geval er geen deeltjes tussen de vlakken aanwezig zijn. De effectieve snelheid bij aanwezigheid der gesuspendeerde deeltjes is dus voor te stellen door:

$$u_{\text{eff}} = u_0 \left[1 - \frac{5}{2} c (1 - kc) \right].$$

de effectieve snelheidsgradient door:

$$\kappa_{\text{eff}} = \kappa_0 \left[1 - \frac{5}{2} c (1 - kc) \right].$$

Daar de in het systeem werkende *schuifspanning* τ niet door de in het systeem optredende krachtdoublets wordt *gewijzigd*, geldt, gebruik makende van de Wet van Newton:

$$\tau = \eta_{\text{eff}} \kappa_{\text{eff}} = \eta_0 \kappa_0 \quad \text{of} \quad \tau = \frac{\kappa_{\text{eff}}}{\varphi_{\text{eff}}} = \frac{\kappa_0}{\varphi_0}$$

waarin φ de door Bingham voor de rheologie van suspensies ingevoerde *fluiditeitscoëfficiënt* voorstelt.

Wij vinden dus tenslotte:

$$\varphi_{\text{eff}} = \varphi_0 \left[1 - \frac{5}{2} c (1 - kc) \right].$$

De nog onbekende constante k kunnen wij nu elimineren door gebruik te maken van de conditie, dat $\varphi_2 = 0$ wanneer de toestand van dichtste pakking is bereikt. Voor bolvormige deeltjes van gelijke diameter is $c_{\text{max}} = 0.74$. Hiervoor vindt men dus:

$$\varphi_r = \frac{\varphi_{\text{eff}}}{\varphi_0} = 1 - \frac{5}{2} c + 1.552 c^2.$$

Voor polydisperse systemen zal c_{max} in het algemeen groter zijn. Stellen wij $c_{\text{max}} = 0.8$, dan kan de *fluiditeitsrelatie* herleid worden tot de voor colloidchemische beschouwingen aantrekkelijke gedaante:

$$c = 0.8 (1 - \sqrt{\varphi_r}).$$

Wij kunnen nu namelijk het door Bredée en de Booy³⁾ ingevoerde begrip *voluminositeit* invoeren.

De voluminositeit is de verhouding tussen de *rheologisch actieve volumeconcentratie* en de *gewogen volumeconcentratie*

$$V_R = \frac{c_R}{c_v} \quad \text{of wel} \quad V_R = \frac{0.8}{c_v} (1 - \sqrt{\varphi_r}).$$

Hoewel wij ons bewust waren, dat wij bij onze beschouwingen de onderlinge *hydrodynamische storing* der deeltjes *slechts in eerste benadering* in rekening hadden gebracht, leek het ons toch de moeite waard de verkregen relatie aan de praktijk te toetsen. Zeer verrast waren wij, toen bleek, dat de meest verschil-

lende systemen zich met behulp van deze relatie bijzonder goed laten beschrijven. Met het oog op de beschikbare tijd zal ik U slechts een paar voorbeelden laten zien.

In fig. 5 is uitgezet de rheologisch actieve concentratie c_R als functie van de gewogen concentratie

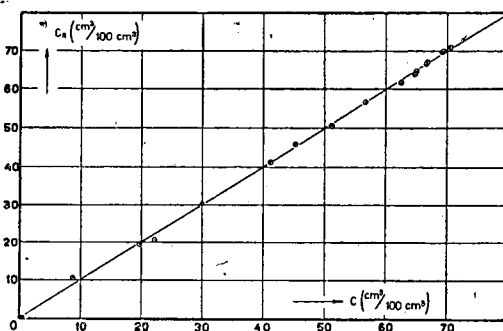


Fig. 5.

c voor emulsies van asfaltbitumen. Deze metingen werden kortgeleden door Eilers⁴⁾ gepubliceerd.

Figuur 6 geeft een beeld van de resultaten door

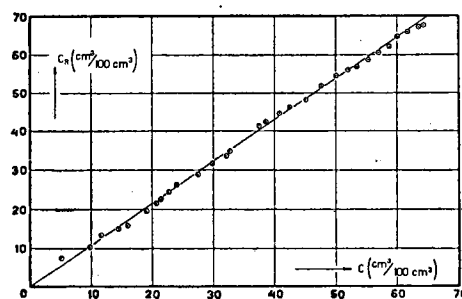


Fig. 6.

Rhodes en Fairfield Smith⁵⁾ met suspensies van rubberlatex verkregen.

Uit het lineaire verband tussen c_R en c_v blijkt, dat de voluminositeit tot zeer hoge concentratie constant beschouwd kan worden.

De suspensies van de zogenaamde lineair-colloiden, de uit ketenmoleculen opgebouwde colloïdale systemen, vertonen echter een totaal ander beeld (fig. 7).

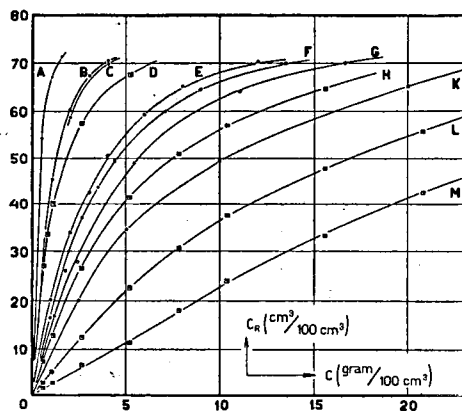


Fig. 7.

⁴⁾ Eilers, Kolloid-Z. 97, 313 (1941).

⁵⁾ Rhodes en Fairfield Smith, J. Rubber Research Inst. Malaya 9, 175 (1939).

³⁾ H. L. Bredée en J. de Booy, Kolloid-Z. 79, 31 (1937).

In de tabel I is aangegeven voor welke systemen de gegevens in deze figuur werden verwerkt.

Het verband tussen c_R en c_V is hier van een gecompliceerder karakter. Onderzoekt men echter de voluminositeit als functie van de rheologisch actieve concentratie, dan krijgt men wederom een eenvoudig verband te zien.

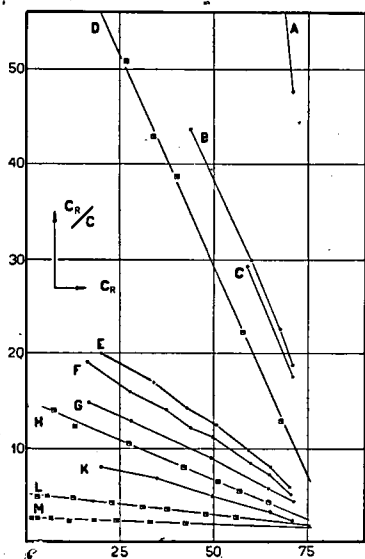


Fig. 8.

- A rubber in chloorbenzeen.
H. Fikentscher, Cellulosechem. 13, 58 (1932).
- B nitrocellulose in aceton.
H. Fikentscher, l.c.
- C acetylcellulose in aceton.
H. Fikentscher, l.c.
- D polystyreen (120000) in tetraline, $d = 1.058$.
H. Staudinger en W. Heuer, Z. physik. Chem. A 171, 129 (1934).
- E nitrocellulose in aceton.
H. Fikentscher, l.c.
- F gelatine in water.
S. Papkov, Kunststoffe 25, 253 (1935).
- G gelatine in water, $p_H = 4.35$.
H. G. Bungenberg de Jong en H. R. Kruyt en J. Lens, Kolloid-Beihfte 36, 457 (1932).
- H polystyreen (23000) in tetraline.
H. Staudinger en W. Heuer, l.c.
- K Arabische gom in 10 m aeq. $BaCl_2$.
H. G. Bungenberg de Jong en H. R. Kruyt en J. Lens, l.c.
- L polystyreen (7500) in benzeen.
H. Staudinger en W. Heuer, l.c.
- M polystyreen (2400) in benzeen.
H. Staudinger en W. Heuer, l.c.

Wanneer men de voluminositeitslijnen der systemen polystyreen-niet-polair medium nu nader onderzoekt (fig. 8), blijkt merkwaardigerwijze, dat de helling dezer lijnen evenredig is met de polymerisatie-grad. De heer Eilers is blijken een mij toegezonden manuscript van een binnenkort in het Kolloid-Z. verschijnend artikel tot eenzelfde conclusie gekomen, werkende met een viscositeitsrelatie, die wiskundig nauw verwant is met de hier gegeven fluiditeitsrelatie. Hij verifieerde dit eenvoudige verband voor diverse systemen.

Wij zullen hier op deze kwestie, die mogelijk in verband met de structuur van de oplossingen van hoogpolymeren niet onbelangrijk is, niet verder in-

gaan. Ik noemde dit voorbeeld slechts ter illustratie van de eenvoudige wetmatigheden, waartoe de toepassing van de gevonden fluiditeitsrelatie kan leiden.

Nu moet men echter niet menen, dat gezien de goede overeenstemming tussen theorie en experiment de laatste waarheid omtrent het rheologische gedrag van suspensies aan het licht zou zijn gekomen. *Niets is minder waar!*

Het moet als betrekkelijk toevallig worden beschouwd, dat de verkregen fluiditeitsrelatie de experimentele gegevens op een zo eenvoudige wijze kan beschrijven. De wisselwerking der deeltjes werd immers in allereerste benadering in rekening gebracht! Bij nauwkeuriger beschouwing kan men onderscheid maken tussen een lange-afstand en een korte-afstand-wisselwerking, van tegengesteld teken. Bij lagere concentraties overheerst de een, bij zeer hoge de ander.

Om twee redenen meende ik echter Uw aandacht op de hier afgeleide fluiditeitsrelatie te moeten vestigen.

1. In de eerste plaats kan deze relatie, dank zij zijn eenvoudige vorm, misschien van nut zijn bij het beschrijven van het rheologische gedrag van colloïdale systemen.

2. In de tweede plaats meende ik goed te doen, met te wijzen op het nut van de dynamische beschouwingswijze van Burgers. Een nauwkeuriger mathematische beschrijving van de storingsstroom lijkt mij met behulp van deze beschouwingswijze zeer wel mogelijk, zodat m.i. langs deze weg een geheel exacte oplossing van het probleem der viscositeit van suspensies verkregen zal kunnen worden.

Discussie:

Dr. R. Houwink vraagt: Mag men, ter berekening van de constante k , de fluiditeit bij dichte pakking wel $= 0$ stellen. Ze is toch minimaal gelijk aan de fluiditeit van de gesuspendeerde stof zelf.

Spr. antwoordt: Inderdaad. Bij rubber-latex zal echter door het optreden van een yield-value de fluiditeit ook bij dichtste pakking nul zijn, wanneer men werkt met de normaal gebruikelijke schuifspanningen.

Dr. A. J. Staverman merkt op: Het berekenen van k door de theorie te extrapoleren naar $c = 0.74$ en voor die concentratie de fluiditeit nul te stellen lijkt zeer gevaarlijk, omdat we ons niet kunnen voorstellen, dat deze theorie, die correct is voor kleine concentraties, tot in dit gebied geldt. Wanneer echter, zoals Dr. Houwink veronderstelt, het gesuspendeerde deeltje zelf mee-vloeit (fluiditeit > 0), is de theorie in 't geheel niet meer geldig, ook niet voor kleine c . Het essentiële in de bezwaren tegen de berekening van k is dus niet de mogelijke fluiditeit van het deeltje.

Dr. H. de Bruyn antwoordt: In het bijzondere geval, dat de deeltjes zelf een zekere fluiditeit bezitten en geen yield-value vertonen, geldt de hier gegeven beschouwing ook niet bij lage concentratie (Einstein's theorie evenmin), aangezien dan binnen de

deeltjes stromingen optreden, die een herziening der grenscondities noodzakelijk maken.

Dat ter eliminatie van een constante een gegeven werd gebruikt uit een concentratiegebied, waar de eerste benaderingsbeschouwing niet meer geldig is, is natuurlijk van uit een *theoretisch* oogpunt minder aantrekkelijk. Aan de omstandigheid, dat aldus een goede oplossing werd verkregen, zou ik dan ook in de eerste plaats *practische* waarde toekennen. De *theoretische* waarde van deze kunstgreep is meer van mathematische dan van fysische aard.

Sprekende over de viscositeit van *middelmatig geconcentreerde suspensies* zal men het fysische begrip maximale concentratie moeten uitschakelen. De wiskundige vorm, die de toepassing van dit begrip aan onze relatie heeft gegeven, kan echter bij de directe berekening der wisselwerkingsconstante k van groot belang zijn voor het vaststellen van de relatieve grootteorde van een effect, d.w.z. bij het beoordelen van toelaatbare vereenvoudigingen.

Dr. A. H. W. A t e n Jr. vraagt of het niet noodzakelijk is, voor de stroming van een dichtst gepakte rubbersuspensie, zoals ter sprake gebracht door Dr. H o u w i n k, dat de deeltjes een vorm aannemen, afwijkend van de bolvorm.

Spr. antwoordt: Inderdaad is het mogelijk, dat in de buurt van de dichtste pakking afwijkingen zullen optreden, de relatie is ook alleen gecontroleerd bij middelmatige concentraties. Daar blijken geen afwijkingen op te treden.

Dr. J. T h. G. O v e r b e e k vraagt: Is de grote verbetering ten opzichte van de bekende formule van Einstein $\eta = \eta_0(1 + \frac{5}{2}c)$ te vinden in het vervangen van $1 + \frac{5}{2}c$ door $\frac{1}{1 - \frac{5}{2}c}$, of in het toevoegen van de quadratische term?

Spr. antwoordt: De E i n s t e i n s c h e theorie leidt eigenlijk tot de volgende eindformule:

$$\eta = \eta_0 \frac{1 + 0.5c}{(1 - c)^2}$$

Deze is in eerste benadering zowel door $\eta = \eta_0(1 + \frac{5}{2}c)$ als door $\eta = \eta_0 \frac{1}{1 - \frac{5}{2}c}$ voor te stellen. B u r g e r s heeft nu bij zijn dynamische beschouwingwijze duidelijk laten zien, dat wanneer de wisselwerking *geheel buiten* beschouwing gelaten wordt $\eta = \eta_0 \frac{1}{1 - \frac{5}{2}c}$. Dit is de theoretische winst van de beschouwingwijze van B u r g e r s. De praktische winst is dan dat men met behulp van deze beschouwingwijze bovendien tot een relatie kan komen, die het experimentele materiaal goed kan beschrijven.

Geleen, 5 Juli 1942.

541.127.3 OVER DEN INVLOED DER TEMPERATUUR OP DE REACTIESNELHEID IN OPLOSSINGEN ¹⁾

door

H. C. S. SNETHLAGE.

Het inzicht, dat er verband bestaat tusschen temperatuur en reactiesnelheid, is ongetwijfeld zeer oud, mogelijk zoo oud als de scheikunde zelf. Een onderzoek naar den aard van dit verband werd het eerst ingesteld door v a n ' t H o f f, die dezen invloed bij drie verschillende reacties, over een zoo groot mogelijk temperatuurtraject, bepaalde.

Om een wiskundige uitdrukking voor de betrekking tusschen temperatuur en reactiesnelheid te verkrijgen, ging v a n ' t H o f f uit van de evenwichtsvergelijking $q/RT^2 = d \ln K/dT = d \ln k_1/dT - d \ln k_2/dT$. Hij concludeerde, dat het gezochte verband gegeven zou zijn door een formule van de gedaante: $d \log k/dT = A/T^2 + B$, waaruit na integratie volgt $\log k = -A/T + BT + C$, waarin A dus samenhangt met een reactiewarmte ²⁾. Deze formule bleek inderdaad parameters op te leveren, die van de temperatuur onafhankelijk waren, waarbij voor twee der onderzochte reacties aangenomen moest worden, dat $A = 0$ en voor een dat $B = 0$. Vijf jaar later voerde A r r h e n i u s ³⁾ overeenkomstige berekeningen uit voor 4 andere reacties, waarbij in 3 gevallen de resultaten door $\log k = -A/T + C$ (dus $B = 0$) weergegeven konden worden. A r r h e n i u s voerde de begrippen activeering en activeeringsenergie in en veronderstelde, dat de door hem gebruikte formule algemeen geldig zou zijn, zoodat de in twee gevallen afwijkende resultaten van v a n ' t H o f f ($A = 0$) aan experimentele fouten toegeschreven moesten worden. Aan de formule $\log k = -A/T + C$ is sindsdien de naam van A r r h e n i u s gehecht.

Verschiedende omstandigheden hebben er toe medegewerkt, dat men langen tijd de opvatting van A r r h e n i u s onbestreden gelaten heeft. Het bleek mogelijk voor talrijke reacties in oplossingen het verband tusschen reactiesnelheid en temperatuur bevredigend weer te geven, althans, over het daarvoor gebruikelijke en veelal door de omstandigheden voorgeschreven, korte temperatuurtraject ⁴⁾.

Voor gasen gelukte dit zelfs voor veel verder uit elkaar liggende temperaturen (Bodenstein, Hinshelwood). Bovendien slaagde men erin, gedeeltelijk in navolging van v a n ' t H o f f en A r r h e n i u s, aan de parameters een bepaalde betekenis toe te kennen (Marcelin, Scheffer en Kohnstamm, Trautz, W. Mc. Lewis, e.a.). In het laatste decennium is echter wel gebleken, dat de formule van A r r h e n i u s niet steeds voldoende is om de waarnemingen op dit gebied tot uit-

¹⁾ Verslag van een voordracht gehouden in de gecombineerde vergadering der Secties voor Fysische chemie en voor Kolloidchemie, op 23 Juli 1942 te Utrecht. Figuur verstrekt door den schrijver.

²⁾ Etudes de dynamique chimique 1884, blz. 115.

³⁾ S v. A r r h e n i u s, Z. physik. Chem. 4, 226 (1889).

⁴⁾ Zie bijv. Moelwyn-Hughes, Kinetics of Reactions in solution.

drukking te brengen. Men heeft daarom wel zijn toe- vlucht genomen tot de veronderstelling, dat de para- meters der vergelijking niet onafhankelijk van de temperatuur zouden zijn ⁵⁾). Hoewel niet te ontkennen valt, dat deze veronderstelling juist kan zijn, moet men toch tegen deze uitlegging eenige bezwaren aan- voeren. Immers zij voert noodzakelijk tot de aan- vullende veronderstelling, dat in die gevallen, waarin de parameters niet afhankelijk van de temperatuur schijnen te zijn, compenseerende invloeden van de ge- wenschte grootte aanwezig zijn, of tot andere, tamelijk willekeurige, veronderstellingen. Daarbij komt, dat de formule, die reeds sterk het vermogen bezit zich aan te passen, door het invoeren van parameters, die op willekeurige wijze met de temperatuur veranderen, dit vermogen in zoodanige mate verkrijgt, dat de be- teekenis der verkregen cijfers daaronder lijdt.

Bij een experimenteel onderzoek bleek mij, dat bij de initiale oxydatiesnelheid van verschillende organi- sche zuren met chroomzuur, de formule van Arrhenius parameters oplevert, die met de tem- peratuur varieeren en dat zelfs in één geval, nl. bij de oxydatie van mierenzuur, de temperatuurscoëfficiënt over een tamelijk groot temperatuurstraject onafhan- kelijk was van de temperatuur. Dit beteekent, dat hier A in v a n ' t H o f f ' s formule 0 geworden is en het werd hierdoor wel zeer waarschijnlijk, dat diens resultaten niet aan experimenteele fouten konden worden toegeschreven.

Daarom ben ik er toe overgegaan voor een tamelijk groot aantal afwijkende reacties de waarden van de drie parameters in v a n ' t H o f f ' s vergelijking te berekenen, hoewel ook tegen deze formule het be- zwaar van het groote aanpassingsvermogen gemaakt kan worden. Zij veroorlooft echter een samenvatten van al het bestaande experimenteele materiaal.

Hierbij kon gebruik gemaakt worden van één be- rekening van Reicher betreffende de verzeeping van aethylacetaat, dertien van H. Olson betreffende andere esters en vier van A. Skrabal betreffende o.a. de depolymerisatie van paraldehyden. Laatstge- noemde heeft tevens een doelmatige rekenmethode aangegeven voor de berekening der parameters, waar- van ook ik mij bediend heb.

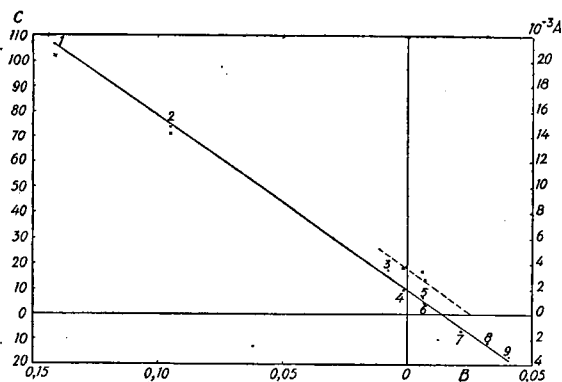


Fig. 1.

Correlatie B en C.

× Correlatie A en B.

Aan genoemde onderzoekers was reeds zooals te verwachten was, gebleken, dat v a n ' t H o f f ' s formule met drie parameters in alle gevallen een zeer bevredigende berekening van de experimenten veroor-

loofde. Tabel I laat het resultaat van enkele be- rekeningen zien. Eenheden: grammoll., minuut.

Tabel I.

	A	B	C
1. Depolymerisatie van p. formaldehyde in water	20941	-0.141595	106.669
2. Depolymerisatie van p. acetaldehyde in water	14225.3	-0.09478	73.895
3. Hydrolyse van methyl- chloride in water	6280.3	-0.007814	17.564
4. Oxydatie van malon- zuur met CrO ₃ in 10 % H ₂ SO ₄	3646.5	-0.001609	9.829
5. Oxydatie van barnsteen- zuur met CrO ₃ in 87 % H ₂ SO ₄	3442.44	0.006336	7.041
6. Oxydatie van malonzuur met CrO ₃ in 20 % H ₂ SO ₄	2833.1	0.006742	4.859
7. Oxydatie van mieren- zuur met CrO ₃ in 40 % H ₂ SO ₄	—	0.02150	-6.70
8. Additie van p-Br-ace- tophenon met aniline in n-Butanol	—	0.0319	-11.169
9. Hydrolyse van m.chloor azijnzuurnatrium met NaOH	—	0.0404	-16.945

Het volledige materiaal, 45 gevallen omvattende, hoop ik t.a.p. te kunnen publiceerden. Uit de getallen blijkt, dat 'er tusschen de parameters, in het bijzon- der tusschen B en C een correlatie bestaat, die door fig. 1 wordt weergegeven ⁶⁾).

Met een spreiding, die met hoogst enkele uitzon- deringen niet meer dan 2 eenheden in C bedraagt, liggen alle punten op de aangegeven rechte lijn. Ook de punten die de correlatie tusschen A en B aan- geven, liggen op een rechte lijn, die ongeveer even- wijdig is aan de eerste, maar de spreiding is hier veel groter. Deze lijn eindigt in het snijpunt met de horizontale as, negatieve A-waarden komen niet voor. Het gedeelte der B/C-lijn, behoorende bij negatieve waarden voor A, bevat de punten die met reacties corresponderen waarvoor $\log k = BT + C$. Deze vormen dus een groep die aansluit bij de andere reacties.

Een verklaring voor deze correlatie laat zich op het oogenblik niet geven. Wel kunnen uit het gevondene nog eenige conclusies worden getrokken.

1. Alle reacties, die aan de formule van Arrhenius voldoen, moeten punten opleveren, die op de C-as liggen. Uit de statistiek van Moelwyn- Hughes l.c., welke ongeveer 180 van dergelijke reacties in oplossingen omvat, kan men afleiden, dat deze ongeveer symmetrisch verspreid liggen om het punt 13 op de C-as, terwijl 30 % van dat aantal, met een spreiding van twee eenheden, bij de gevonden correlatielijne behoort. Van de reacties, welke de formule van Arrhenius volgen, kan dus een ge- deelte worden opgenomen in de gegeven grafiek. De in dit opzicht meest uiteenlopende types van reacties vormen hier duidelijk een samenhangende groep. In tegenstelling met de door Arrhenius vereen-

⁶⁾ De stippellijn, aangevende de correlatie tusschen A, B en C is met behulp van alle berekende waarden geconstrueerd.

⁵⁾ Reeds v a n ' t H o f f sprak dat vermoeden uit. l.c. blz. 117.

voudigde formule is de oorspronkelijke formule van van 't Hoff dus in staat nagenoeg alle op dit gebied uitgevoerde proeven op samenhangende wijze weer te geven. Daartegenover staat, dat men bij de meerderheid dezer proeven met de vereenvoudigde formule kan volstaan doordat $B = 0$, of, wat waarschijnlijker is, doordat deze term bij een voldoende klein temperatuur interval dikwijls verwaarloosd kan worden.

2. Van reacties, die punten opleveren welke links van de C-as liggen, kan aangetoond worden, dat zij bij een bepaalde temperatuur een snelheidsmaximum vertoonen, vooropgezet, dat extrapolatie tot willekeurige temperaturen veroorloofd is. Deze conclusie is niet zeer waarschijnlijk, iets dergelijks is althans nog nimmer gevonden.

Voor reacties die geheel rechts, voorbij $A = 0$ liggen is, gelijk reeds werd opgemerkt, de temperatuurcoëfficiënt onafhankelijk van de temperatuur. Ook dit is bij extrapolatie over zeer groote temperatuurtrajecten, onwaarschijnlijk. In beide gevallen kan bij hooge temperaturen een verschuiving in de richting van de C-as verwacht worden en deze is ook reeds bij een reactie, nl. bij de oxydatie van mierenzuur met chroomzuur, gevonden. Bij hogere temperaturen zou dus de formule van Arrhenius nog meer op den voorgrond treden. Hierin is mogelijk een aanwijzing voor de verklaring der verschijnselen te vinden. Wanneer we veronderstellen, dat zich in de oplossingen complexen tusschen de reactanten en het oplosmiddel vormen, dat de concentratie van deze complexen mede bepalend voor de snelheid der reacties is en tegelijkertijd afhankelijk van de temperatuur, dan kunnen we datgene wat plaats vindt bij temperatuursverandering opvatten als het resultaat van de superpositie van twee verschijnselen. In de eerste plaats: een verandering van de activeering, daarnaast een verandering van de concentratie van bedoelde complexen.

Al naar de complexvorming versnellend of vertragend werkt en al naar het voorsteeken van de vormingswarmte van deze complexen positief of negatief is, kunnen verschillende effecten optreden. Men mag verwachten, dat in het algemeen deze complexen bij hogere temperaturen weinig bestendig zullen zijn, het gedrag der oplossingen nadert dat van de gassen. Vandaar, dat bij gasreacties het succes der formule van Arrhenius zooveel overtuigender is. De afwijkingen van deze formule zouden dan geheel of ten deele aan de krachten tusschen oplosmiddel en opgeloste stof toegeschreven moeten worden.

Discussie:

Dr. A. H. W. A t e n Jr. vraagt: Zijn er proeven waarbij de nauwkeurigheid voldoende is om te beslissen, dat de term A/B te verwaarlozen is in vergelijking met de term BT ?

Antwoord: Ja. Zoowel de genoemde proeven van van 't Hoff als die van spreker betreffende de oxydatie van mierenzuur laten deze conclusie toe. Maar zelfs wanneer men dit in twijfel zou trekken, dan zou het bestaan van dit verschijnsel, binnen zekere temperatuurgrenzen, toch zeer waarschijnlijk zijn door het gevonden verband tusschen de parameters.

Ir. J. S t r a u b vraagt: Kan het lineair verband tusschen B en C leiden tot het elimineeren van B uit de algemeene formule?

Antwoord: Inderdaad kan B (of C) geëlimineerd worden. De algemeene formule voor de reactiesnelheid wordt dan $\log k = -A/T + B(T-685) + 10$.

Dr. E. H. W i e b e n g a merkt op: De correlatie tusschen A en C doet denken aan een soortgelijke correlatie bij de electrolytische geleidbaarheid, waar zij door J o s t verklaard wordt uit temperatuurafhankelijkheid der activeeringsenergie.

Spreker dankt voor de opmerking.

Dr. J. T h. G. O v e r b e e k vraagt: Kan men zeggen, dat de reacties die niet voldoen aan de eenvoudige formule van Arrhenius tot een bepaald of enkele bepaalde chemische types behoren?

Antwoord: Van een samenhang tusschen reactie-type en plaats in het systeem is tot nog toe niets gebleken en spr. gelooft ook niet dat deze bestaat, daar een betrekkelijk geringe wijziging in de omstandigheden (bijv. samenstelling van het oplosmiddel) soms voldoende is om een verschuiving langs de correlatielijn te bewerken. Wel blijken reacties van één type een scherpere correlatie te vertoonen.

Mejuffrouw Ir. A. E. K o r v e z e e vraagt, aansluitend aan de opmerking van Ir. S t r a u b: Als $C = -\alpha B + \beta$, waarin α en β constanten zijn voor alle onderzochte reacties, dan wordt iedere $\ln k$ dus voorgesteld met behulp van twee specifieke en twee universele constanten

$$\ln k = -A/T + B(T - \alpha) + \beta.$$

De spreker antwoordt: De waarden van deze specifieke constanten zijn af te lezen uit de formule welke in het antwoord aan Ir. S t r a u b is opgenomen. Uit de bepaling van de reactiesnelheid bij ten minste twee temperaturen zouden dan A en B te vinden zijn. Wegens de geringere scherpte van de correlatie tusschen A en de andere parameters is echter een minder goed resultaat te verwachten dan van de toepassing van de formule met 3 parameters.

BOEKAANKONDIGINGEN.

545.7(076.5)

G a s a n a l y t i s c h e s P r a k t i k u m, von Dr. Georg Wagner, Dozent an der technischen Hochschule, Wien. Franz Deuticke, Wien, 1942, mit 59 Abb., 14 × 21 cm, 119 pp., RM. 5.—.

Inderdaad gaat dit boekje, zooals al in het voorwoord gezegd wordt, in omvang wel wat uit boven de bij een analytisch laboratoriumsonderwijs gebruikelijke gasanalytische proefnemingen, want er worden bijv. ook aanwijzingen gegeven voor de gasanalyse volgens de condensatie-, destillatie- en desorptie-methodes, maar dat is geen bezwaar voor den beginner. Deze vindt, na een inleiding met algemeene wenken, een goed gedetailleerd bijzonder gedeelte, met opgaven over de bepaling der afzonderlijke gassen, hetzij absorptiometrisch, hetzij gravimetrisch, titrimetrisch, colorimetrisch of volgens de verbrandingsmethode. Ook het toestel volgens Orsat wordt besproken, benevens de bepaling van de verbrandingswarmte met den calorimeter van Junker, de bepaling van de dichtheid, van de hoeveelheid waterdamp, benzeendamp en kwikdamp in

gassen. Alles voorzien van vele literatuuropgaven. Het geheel is een zeer compleet handboekje voor den praktikant en kan alleszins worden aanbevolen.

A. Slingervoet Ramondt.

* * *

6: 93(082)

Technikgeschichte. Beiträge zur Geschichte der Technik und Industrie. Bd. 29, 1940. Im Auftrage des Vereines deutscher Ingenieure im N.S.B.D.T. herausgegeben von C. Matschosz, V.D.I.-Verlag, Berlin 1941, 192 pp., 21 × 29 cm, 86 Abb., 3 Tab., geb. RM. 12.—.

De inhoud van de nieuwe aflevering is wat de onderwerpen betreft meer gevarieerd dan gedurende de laatste jaren gebruikelijk was.

Belangwekkend voor chemici is o.a. een opstel van H. Raschen over Ignatz Stroof, waarin op duidelijke wijze de ontwikkeling van het complex Griesheim (de oudste onderneming der I.G. Farbenind. A.G.) behandeld wordt; veel aandacht wordt besteed aan de technische ontwikkeling van de electrochemische processen.

Verder moet nog gewezen worden op een artikel van E. Pietsch over chemische processen, materialen en de ontwikkeling der kunst in het steenen tijdperk.

Deze band bevat tenslotte nog de gebruikelijke korte mededeelingen en overzichten.

W. L. J. de Nie.

CHEMISCHE KRINGEN.

Haagsche Chemische Kring. Vergadering op Dinsdag 17 November 1942, des avonds te 7.30 uur precies in „Diligentia“, Lange Voorhout 5. Voordracht van Dr. K. C. Winkler over: „Chemotherapeutica en sulfanilamide“.

Introductie tot deze vergadering aan te vragen bij en adresverandering s.v.p. op te geven aan den 2den secretaris.

* * *

Chemische Kring Utrecht. Het nieuwe Bestuur van den Utrechtschen Chemischen Kring is als volgt samengesteld:

Prof. Dr. J. M. Bijvoet, voorzitter.

Dr. P. J. van der Laan, onder-voorzitter.

Dr. E. H. Wiebenga, secr.-penningmeester.

PERSONALIA, ENZ.

Dr. H. A. W. Nijveld (Amsterdam) is benoemd tot hoofd-assistent van het laboratorium voor algemeene pathologie van het W.G. te Amsterdam.

* * *

Drs. L. B. Nanninga (Amsterdam) is benoemd tot assistent aan het laboratorium voor algemeene pathologie van het W.G. te Amsterdam.

* * *

Tot gewoon hoogleeraar in de faculteit der wis- en natuurkunde aan de Rijksuniversiteit te Utrecht is benoemd om onderwys te geven in de toegepaste analyse, de toxicologie en de chemische levensmiddelenleer Dr. J. F. Reith te Utrecht.

* * *

Aan de Universiteit te Groningen is geslaagd voor het doctoraalexamen wis- en natuurkunde, hoofdvak pharmacie, de heer H. D. Lunsing.

* * *

Aan de Universiteit te Utrecht zijn geslaagd voor het candidaatsexamen wis- en natuurkunde, letter f, de heeren F. G. Buizer en R. M. v. d. Graaf.

* * *

Aan de Universiteit van Amsterdam is geslaagd voor het doctoraalexamen wis- en natuurkunde, hoofdvak pharmacie, de heer S. T. Ngo.

* * *

Aan mejuffrouw Dr. A. Prins is met ingang van 1 September 1942 op haar verzoek eervol ontslag verleend als leerares in de scheikunde aan de H.B.S. voor meisjes te 's-Gravenhage.

* * *

Negen en twintigste Nederlandsche Natuur- en Geneeskundig Congres. Het 29e congres zal in de Paaschweek van 1943, en wel op Dinsdag 27, Woensdag 28 en Donderdag 29 April, te Amsterdam worden gehouden. Het zal, evenals het vorige, een zuiver werkgcongres zijn zonder feestelijkheden en uitsluitend voor de leden toegankelijk.

In de algemeene vergaderingen — op Dinsdag- en Donderdagmiddag — zal de algemeene voorzitter een wetenschappelijke rede houden en zullen door leden voordrachten gehouden worden over een medisch, een biologisch en een chemisch onderwerp.

De afdeelingvergaderingen worden gehouden op Woensdag- en Donderdagochtend.

Op Woensdagmiddag zal gelegenheid zijn voor demonstraties in laboratoria.

De 1e afdeeling (Wis- en Natuurkundige Wetenschappen) komt in haar geheel bijeen op Woensdagochtend. De onderafdeelingen vergaderen afzonderlijk op Donderdagochtend.

De 2e afdeeling (Biologische Wetenschappen) vergadert op Woensdag- en Donderdagochtend in haar geheel.

De 3e afdeeling (Geneeskundige Wetenschappen) komt in haar geheel bijeen op Woensdagochtend, en bijna in haar geheel op Donderdagochtend; de onderafdeeling voor Diergeneeskunde vergadert op Donderdagochtend afzonderlijk.

De 4e afdeeling (Geologisch-Geographische Wetenschappen) vergadert in haar geheel op Woensdag- en Donderdagochtend. Algemeene voorzitter van het congres is Prof. Dr. B. Brouwer.

Voorzitter der 1e Afdeeling, Wis- en natuurkundige wetenschappen is Prof. Dr. J. P. Wibaut. Deze treedt tevens op als voorzitter der Onderafdeeling voor scheikunde.

Voorzitter der onderafdeeling voor Wiskunde is Prof. Dr. J. F. Koksma, voor die voor Natuurkunde Prof. Dr. J. D. van der Waals Jr.

De voorzitter der 2e Afdeeling, Biologische wetenschappen, der 3e Afdeeling, Geneeskundige wetenschappen, en der 4e Afdeeling, Geologisch-Geographische wetenschappen zijn resp. Prof. L. F. de Beaufort, Prof. Dr. W. P. C. Zeeman en Prof. Dr. H. A. Brouwer, terwijl de Onderafdeeling voor Diergeneeskunde wordt voorgezeten door H. Venema.

1e Algemeene secretaris is Dr. N. R. Pekelharing Azn., Meentweg 48, Bussum, 2e algemeene secretaris Dr. K. C. Winkler, Dr. J. P. Thijsselaan 85, Utrecht. Algemeene penningmeester is Prof. Dr. L. P. de Bussy, Mauritskade 64, Amsterdam-O.

Bij de Algemeene secretarissen en den Algemeenen penningmeester kan men zich aanmelden voor het lidmaatschap.

ONTVANGEN BOEKEN 1).

A. Boeken ter bespreking.

B. J. van Eyk, Atomistiek zonder atoommodel. Met een voorwoord van Prof. Dr. J. Clay. N.V. D. B. Centen's Uitgevers Mij., Amsterdam, 1942, 16 × 23 cm, 222 pp., geb. f 5.90.

G. L. de Haas-Lorentz, De beide hoofdwetten der thermodynamica en hare voornaamste toepassingen, 2de druk. M. Nijhoff, 's-Gravenhage, 1942, 16 × 24 cm, 208 pp., 49 fig., f 5.—.

A. C. S. van Heel, Inleiding in de optica, eerste gedeelte. M. Nijhoff, 's-Gravenhage, 1942, 16 × 24 cm, 176 pp., 1 plaat en 145 fig., f 6.—.

L. Kofler, Mikro-Methoden zur Kennzeichnung organischer Substanzen. Beihefte zu der Zeitschrift des Vereins Deutscher Chemiker, No. 46. Verlag Chemie, G.m.b.H., Berlin W 35, 1942, 24 × 31 cm, 62 pp., RM. 6.80.

L. Mayer, Anorganische Chemie in allgemeinverständlicher und wissenschaftlicher Darstellung. Verlag der Deutschen Arbeitsfront, Berlin, 1942, 15 × 21 cm, 540 pp., 50 Abb., und zahlreichen Aufgaben, RM. 6.90, geb. RM. 7.80.

G. Peters, Die hochwirksamen Gase und Dämpfe in der Schädigungsbekämpfung. I. Einführung und allgemeiner Teil. Sammlung chemischer und chemisch-technischer Vorträge, Neue

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.

- Folge Heft 47a. F. Enke, Stuttgart, 1942, 16 × 25 cm, 143 pp., 80 Abb., 15 Tabellen, RM. 9.40.
- Photographie und Forschung. Die Contax-Photographie in der Wissenschaft, Band 3, Heft 7 (Stereosonderheft) en Heft 8, Oktober und Dezember 1941. Hausmitteilungen der Zeiss Ikon A.G. Dresden, 1941, 16 × 23 cm, 32 u. 24 pp.
- Rapport inzake de toepassing van koperen buizen voor grondleidingen uitgebracht door de Koperen Grondleidingen Commissie, ingesteld door de Vereeniging voor Waterleidingsbelangen in Nederland. Moormans' Periodieke Pers N.V., den Haag, 1942, 14 × 21 cm, 144 pp.,
- W. Schulze, Allgemeine und physikalische Chemie, I. und II. Teil. Sammlung Götschen Band 71 u. 698. W. de Gruyter & Co., Berlin, 1942, 11 × 16 cm, 146 u. 160 pp., 22 u. 36 Fig., RM. 1.62.
- E. Stock, Technik der neuzeitlichen Lackherstellung. Ein chemisch-technologisches Hand- und Lehrbuch für alle Kreise, die mit Lacken und Anstrichstoffen zu tun haben. Unter Berücksichtigung wirtschaftsgeographischer Verhältnisse für die Praxis bearbeitet und theoretisch erläutert. Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft m.b.H., Stuttgart, 1942, 18 × 24 cm, XII + 1004 pp., Abb. u. Tabellen, geb. RM. 47.—.
- N. Troensegaard, Über die Struktur des Proteinmoleküls. Eine chemische Untersuchung. Einar Munksgaard, Kopenhagen, 1942, 16 × 25 cm, 103 pp., D.Kr. 10.—.
- H. Walland, Die Chemie der Textiln Hilfsstoffe und ihre Anwendung. Mit einer Einführung in die Grundlagen der Chemie. Ein Lehr- und Hilfsbuch für Studierende und Praktiker. A. Ziemsen Verlag, Wittenberg-Lutherstadt, 1941, 16 × 23 cm, XII + 377 pp., geb. RM. 12.—.
- H. I. Waterman en J. J. Leendertse, Technische analyses I. Benzine, Kerosine, Smeerolie, Transformatorolie, Dieselbrandstof, zesde druk. Technische Boekhandel G. van Herwijnen & Zonen, Dordrecht, 1942, 16 × 25 cm, 246 pp., f 6.50.
- W. Wittenberger, Chemische Laboratoriumstechnik. Ein Hilfsbuch für Laboranten, Chemiewerker und Fachschüler. Springer-Verlag, Wien, 1942, 14 × 21 cm, IX + 261 pp., RM. 5.70.
- B. Overige boeken, verslagen e.d.
- Beschouwingen over eischen te stellen aan technisch bruikbare vezels. Graanstroo als vezelleverende grondstof, door Ir. E. L. Ritman. Publicatie No. 5 van het Nederlandsch Proefstation voor Strooverwerking te Groningen. 14 × 21 cm, 39 pp., tabellen.
- Een literatuurstudie, uitgevoerd ter verkrijging van gegevens betreffende de eigenschappen van vezels, waaruit carton en papier van eerste kwaliteit en cellulose vervaardigd kunnen worden, met het doel het onderzoek van graanstroo als vezelleverende grondstof te dienen.
- Jan Smit en E. G. Mulder, Magnesium deficiency as the cause of injury in cereals. H. Veenman & Zonen, Wageningen, 1942, 17 × 24 cm, 43 pp.
- Een overdruk uit de Mededeelingen van de Landbouwhoogeschool, Deel 46, Verhandeling 3, bevattende een uitvoerig onderzoek over den invloed van het magnesiumgehalte van den grond op de z.g. „Hooghalenziekte” en de rol, die hierbij de zuurgraad van den grond speelt.
- Rijkslandbouwproefstation en bodemkundig instituut te Groningen. Verslagen van landbouwkundige onderzoekingen N. 47 (8) A. A. H. A. de Willigen, Resultaten van een serie kaliumnatrium-proefvelden. Algemeene Landsdrukkerij, 's-Gravenhage, 1941, 17 × 24 cm, 56 pp., f 0.70.
- Departement van Landbouw en Visscherij. Directie van den Landbouw. Verslag van het Rijkslandbouwproefstation te Maastricht. Tijdvak 1 Juni 1940—1 Juni 1941. Algemeene Landsdrukkerij, 's-Gravenhage, 1942, 17 × 24 cm, 136 pp., f 0.30.
- W. Spoon, Indische dwarsliggers in Nederland. Berichten van de Afdeling Handelsmuseum van het Koloniaal Instituut, No. 177. 16 × 25 cm, 10 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, 10 pp., f 0.42.
- C. van de Koppel, Plantaardige grondstoffen uit Brazilië en parallellen met Suriname en Nederlandsch-Indië. Vlb. Rubber, balata en guttapercha van het Amazone-gebied. Berichten van de Afdeling Handelsmuseum van het Koloniaal Instituut, No. 182. De Bussy, Amsterdam, 1942, 16 × 25 cm, 39 pp., f 0.65.
- Een interessant overzicht van de geschiedenis der winning van deze stoffen, voornamelijk in Brazilië, en een beschouwing der mogelijke vooruitzichten in verband met de productie dezer stoffen in Oost-Azië.

CORRESPONDENTIE.

Recueil des travaux chimiques des Pays-Bas. De September-Octoberaflevering 1942 bevat de volgende verhandelingen (pp. 669—784):

- D. van Duyn, Contribution à la connaissance des bronzes de tungstène.
- M. van Eekelen, Chr. Engel and A. Bos, The determination of carotene in plant material and feces.
- H. M. van Wagendonk and J. P. Wibaut, Eine Synthese von 2,4-dimethyl-3-oxy-5-oxy-methyl-pyridin (4-desoxyadernin). 52. Mittheilung über Derivate von Pyridin und Chinolin.
- H. Gerding and A. C. v. d. Linden, The Raman spectrum and the molecular structure of pyrosulphuryl chloride.
- M. van Driel, Vapour pressure measurements of phosphorus oxybromide.
- P. M. Heertjes, The density and sorptive capacity of some samples of cotton, silk and wool. Part IV. Some remarks on the sorption of water by cotton, silk and wool.
- W. L. C. Veer and P. J. Gaillard, Melanin and its precursors. III. The influence of adrenochrome on the migration of bone marrow in vitro, compared with that of liver extract.
- A. E. van Arkel, P. Meerburg and Miss C. R. v. d. Handel, The dipole moments of cyclanes.
- J. M. Stevels, New aspects on the cohesion of simple compounds. V.
- J. C. Vlughter, H. A. van Westen and J. J. Leendertse, Bemerkungen zu den graphisch-statistischen Analysenmethoden für gesättigte Kohlenwasserstoffgemische.
- P. M. Heertjes, Notiz zur Abhandlung von J. A. de Bruyn Jr. Bemerkungen zu den graphisch-statistischen Analysenmethoden für gesättigte Kohlenwasserstoffgemische I.

Leden der Nederlandsche Chemische Vereeniging betalen f 6.— (buitengewone leden f 4.—) voor een geheelen jaargang van het *Recueil*. (De gewone abonnementsprijs is voor Nederland f 15.—, voor het buitenland f 16.50).

Nederlandsche Natuurkundige Vereeniging.

Wetenschappelijke Vergadering

op Zaterdag 14 November 1942 om 15 uur precies in het Zeeman-laboratorium, Plantage Muidergracht 4, Amsterdam-C.

Dagorde:

- J. de Boer: *De theorie der diëlectrische polarisatie van polaire media*.
- J. L. H. Jonker: *Electronenbanen in versterkerbuizen*.

Door familieomstandigheden was Ir. J. L. H. Jonker op Zaterdag 26 September niet in de gelegenheid zijn voordracht te houden. De voorzitter der wetenschappelijke maandvergaderingen, Prof. Dr. H. B. G. Casimir, is toen ingevallen met een voordracht getiteld: „Symmetriebeschouwingen over weerstandsveranderingen en Hall-effect in bismuth”, waarover nog een kort artikel is toegezegd voor het Nederl. Tijdschrift voor Natuurkunde.

In samenwerking met de Nederl. Ver. voor Electrologie en Röntgenologie en met de Stichting voor Biophysica is een symposium over „Stralen en Stralenterapie” in voorbereiding, dat waarschijnlijk zal worden gehouden op Zaterdag 28 November in de Valeriuskliniek op het Valeriusplein te Amsterdam-Z.

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

Onderlinge hulpverlening van wetenschappelijke laboratoria. *)

Aanvrager:

Centraal Instituut voor
Materiaalonderzoek, Delft.
Postbus 49.

Gevraagde:

Een groote brander voor
glasblazerij, 13 mm, ter
leen of ter overneming.

*) Voor de bedoeling van deze rubriek zie men het Chem. Weekblad van 26 September 1942, blz. 505.

Sectie voor organische chemie.

19 December a.s. zal een vergadering van de Sectie voor Organische Chemie worden gehouden te Amsterdam. Aan degenen, die op deze vergadering een voordracht wenschen te houden, wordt verzocht zich vóór 15 November a.s. op te geven met vermelding van onderwerp en wenschen omtrent spreektijd.

De Secretaresse,
Mevrouw Dr. A. J. P. WIBAUT—VAN GASTEL,
Minervaplein 10 V, Amsterdam (Z.).

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

Bij de Hoogdrukwaterleiding der Gemeente Dordrecht kan in tijdelijken dienst worden geplaatst een scheikundige-bacterioloog. Zie verder de advertentie in No. 42.

* * *

Chemische fabriek zoekt voor direct of later een jong „chemiker” met interesse voor chemisch, pharmaceutisch en cosmetisch werk. Zie de advertentie in No. 43.

* * *

Op laboratorium van verffabriek in Zuid-Holland kan voor spoedigste indiensttreding geplaatst worden een scheikundig ingenieur. Zie verder de advertentie in No. 43.

VRAAG EN AANBOD.

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

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

Ter overneming gevraagd:

Abbe refractometer.
Minerva-beeldje (max. hoogte 50 cm).
Thermometer tot 360°.
Zakspectrocoop.
Kathetometer.
Madelung, Mathem. Hilfsmittel des Physikers.
Stuart, Molekülstruktur, 1934.
Sutherland, Infra-red and Ramanspektra.
H. Sponer, Molekülspektren II, 1936.
Slater, Introd. to chem. physics.
Kohlrausch, Prakt. Physik.
L. Baumgartner, Gruppentheorie (Samml. Götschen).
Friedländer, Fortschr. Teerfarbenfabr. (heele serie of laatste gedeelte).
Landolt-Börnstein, Phys.-chem. Tabellen (compl.).
Ind. Eng. Chem. 1925 t/m 1928.
Annalen der Chemie (± laatste 30 j.).
J. prakt. Chem. (± laatste 30 j.).
Int. Critical Tables.
J. Chem. Soc. 1923 en volg. jg.
Houwink, Chemie u. Technologie der Kunststoffe, 1939.
Ulich, Chem. Thermodynamik.
v. Meurs en Baudet, Beginselen der scheik., 1e deel, (niet ouder dan 8e dr.), 2e deel (niet ouder dan 7e dr.).
Pauli-Valko, Kolloidchemie der Eiweisskörper, 1933.
Pauling-Wilson, Introduction to quantum mechanics.
J. Schwyzer, Die Fabrikation pharm. u. chem.-techn. Produkte.
Eucken, Lehrb. d. chem. Physik, 1, 2e dr., 1938.

Ter overneming aangeboden:

F. Beer, De relativiteitstheorie van Einstein en haar geschiedt. grondslag.
M. Planck, Vorlesungen über Thermodynamik, 2e dr., 1905.
M. Planck, Einf. in die theor. Physik; 1. Bd. Allg. Mechanik, 4e dr., 1928; 2. Bd., Mechanik reformierter Körper, 3e dr., 1931.
M. Planck, Einf. in die Theorie der Elektrizität und des Magnetismus, 1922.
H. Hertz, Gesammelte Werke Bd. II (Ausbreitung elektr. Kraft) 2e dr., 1895.
W. Voigt, Magneto- und Elektro-optik, 1908.
M. v. Laue, Die Relativitätstheorie, I. Bd. 4e dr., 1921, II. Bd. 1921.

O. D. Chwolson, Lehrb. der Physik I, 1902; II, 1904; II, 2, 2e dr. 1922; III, 1905; IV, 1, 1908.
O. D. Chwolson, Die Physik 1914—1926, 1927.
A. Sommerfeld, Atombau und Spektrallinien, 3e dr., 1922.
A. F. Holleman, Leerb. der anorg. chemie, 3e dr., 1905.
Holleman—Büchner, Leerb. der anorg. chemie, 9e dr., 1928, 2e dr., 1903.
M. Born, Die Relativitätstheorie Einsteins, 2e dr., 1921.
H. A. Lorentz, Over de 2e hoofdwet der thermodyn., 1907.
H. A. Lorentz, The theory of electrons, 1909.
H. A. Lorentz, Beginselen der natuurk. I, II, 3e dr., 1899.
Lectures on physics and physiol. for Amer. stud. 1926 (Lorentz, Keesom, de Haas, Crommelin, van Seters, v. d. Hoeve).
J. Clerk, Maxwell, A treatise on electr. and magn. I, II, 3e dr., 1892.
Briot en Bouquet, Leçons de géom. anal., 18e dr.
A. Haas, Materiewellen und Quantenmechanik, 1934.
Boltzmann, Vorles. über Gastheorie, 2 dln.
Glasstone and Hicling, Electrol. oxydation and reduction, 1935.
Pfanhauser, Manufacture of metallic articles electrolytically.
Le Blanc, Lehrb. der Elektrochemie, 1925.
Terpstra, Leerb. der phenomenolog. kristaloptiek, 1e deel, 1929.
Terpstra, Leerb. der geom. Kristallographie, 1927.
Gen. Disc. Faraday Soc. 1930, Optical Rotary Power.
Gen. Disc. Faraday Soc. 1927, Cohesion and related problems.
McLewiss, System of phys. chemistry, 1924—1929.
de Haas, Thermodynamica, 2e dr., 1933.
V. Meyer en P. Jacobson, Lehrb. der org. Chemie, 2. Aufl.
Chemisch Weekblad 1909 t/m 1941, geb.
Boerhaave, Elementa Chemiae, Leiden 1732 (geaut. ex.).
Hertz, Gesamm. Werke.
v. Lippmann, Entstehung und Ausbreitung der Alchemie.
v. Lippmann, Beitr. zur Geschichte der Naturwiss.
v. Lippmann, Abhandlungen und Vorträge.
Kopp, Die Alchemie.
Levensschets van G. J. Mulder.
Jaeger, Elementen en atomen eens en thans.
v. Deventer, Grep en uit de historie der chemie.
Bugge, Das Buch der grossen Chemiker.
Jaffe, Smeltkroez en.
Arrhenius, Die Chemie u. das mod. Leben.
W. Ostwald, Abh. und Vorträge.
W. Ostwald, Grosse Männer.
W. Ostwald, Die Forderung des Tages.
W. Ostwald, Mod. Naturphilosophie.
W. Ostwald, Phil. der Werte.
W. Ostwald, Der Werdegang einer Wissensch.
Morrison, Man in a chem. world.
Thomson, The electron in chem.
Main Smith, Chem. and atomic structure.
Mach, Das Wasserstoffperoxyd und die Perverbindungen.
Graetz, Pétroles naturels.
Fischer, Triäthanolamin.
Dérivé, Le titane et ses composés.
Heise, Titanweiss.
Hückel, Theor. Grundlagen der org. Chemie, 1931.
Gattermann, Die Praxis des org. Chemikers, 1928.
Meyer, Analyse org. Verb.
Dissertationen Utrecht: de Willigen, Mol. Verlinden, Broek, Vleeschhouwer, v. Hasselt, Pons, v. d. Grient, Favejee, Oosterman, Kostermans, v. Wijngaarden, Cysouw, Veldstra, v. Lieshout, Sparenburg, Koningsberger, Kaiser, Boer, Deijs, Gribnau, Ruttink, Blekkingh, Picard, v. Hulssen, v. d. Horst, v. Gils, Vester, Simonis, Overdijkink, Goedhart, Snijder, Buy, Schlemper, Vrijling, Piepenbroek, Addink.
L. Gattermann, Die Praxis des org. Chemikers, 24ste dr., 1936.
M. de Haas, Natuurk. vragen en vraagstukken, 5e dr.
Cumming—Kay, Textbook of quant. chem. anal., 5e dr., 1928.
Meyer—Jacobson, Lehrb. der org. Chemie, 1. Band, 2 Teile, 1907—1913, 2. Band, 3 Teile 1920—1921, 2. Aufl.
Grimsehl, Lehrb. der Physik, 2 dln., 1923.
Darwin, Entstehung der Arten, 1884.
Needham, Nouvelles observ. microscop., 1750.
Lehmann—Neumann, Bakteriell. Diagnostik, met atlas, 1920.
Schierbeek, Van Aristoteles tot Pasteur, 1923.
Chem. Weekblad 1920 t/m 1935 geb., 1936 t/m 1941 losse nrs.; benevens reg. 1903—1933.

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

***) Men raadplege ook de advertenties.