

CHEMISCH WEEKBLAD

ORGAAN VAN DE NEDERLANDSCHE CHEMISCHE VEREENIGING

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

Verantwoordelijk Redacteur: Dr. T. VAN DER LINDEN, Amsterdam, tel. 26282.

Redactie-bureau: Amsterdam-Z., Amsteldijk 87, telefoon 26282.

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

INHOUD: Mededeeling van het Algemeen Bestuur. — Mededeelingen van het Secretariaat. — Aangeboden betrekkingen. — Gevraagde betrekkingen. — In Memoriam: Prof. Dr. P. van Romburgh. — H. A. J. Pieters en C. Popelier, Laboratoriummededeelingen. — A. Klinkenberg en H. H. Mooi, Over de geldigheid der thermodynamische betrekking $TdS = dU + pdV$. — Chemische Kringen. — Personalía: — Ontvangen boeken. — Hulpverlening aan door oorlogsmolest getroffen laboratoria. — Vervanging van door oorlogsmolest verloren gegane boeken. — Correspondentie. — Vraag en Aanbod.

Mededeeling van het Algemeen Bestuur.

Ned.-Indië op den drempel der vrijheid!

Op 10 Augustus, denzelfden dag, dat het eerste nummer van het Chemisch Weekblad in bevrijd Nederland ons bereikte, verbreidde zich de mare van Japan's — zij het nog voorwaardelijke — bereidverklaring tot overgave, in de vroege morgenuren van 15 Augustus gevolgd door de onvoorwaardelijke capitulatie. Wie onzer is niet tot in zijn diepste innerlijk ontroerd geweest bij dit zoo plotselinge en blijde bericht — vrede over de geheele wereld, Indië bevrijd! — en van wie onzer gingen niet terstond de gedachten uit naar de in verdrukking levende bevolking en — meer begrensd — naar onze landgenooten en medeleden op de eilanden van den Oost-Indischen Archipel? Onze wensch, uitgesproken in het eerste Weekbladnummer „Moge de naaste toekomst ook hun bevrijding brengen!” is, vlugger dan wij hadden verwacht, de verwezenlijking nabij gekomen. In groote dankbaarheid geven wij dan ook namens alle leden der Vereeniging uiting aan onze blijdschap over dit gebeuren, een blijdschap, slechts getemperd door de onzekerheid omtrent den toestand van die allen daarginds.

Wat is er van de Indische bevolking, wat van onze landgenooten, wat van onze medeleden geworden? Spoedig, hopen wij, zal de sluier hierover worden opgelicht. Dankbaar zijn wij, dat thans aan aller verdrukking een einde komt.

Wij heeten onze leden in het verre Oosten na deze lange scheiding van harte weder welkom.

Het Algemeen Bestuur,

J. ALINGH PRINS, Voorzitter.

T. VAN DER LINDEN, Secretaris.

MEDEDEELINGEN VAN HET SECRETARIAAT DER NEDERLANDSCHE CHEMISCHE VEREENIGING

(Amsteldijk 87, Amsterdam-Z., telefoon 26282, postrekening 7680).

Op 8 October 1944 is op 62-jarigen leeftijd te Haarlem overleden Ir. A. Beer, oud-hoofd van het scheikundig Laboratorium der Bankatwinning in Ned.-Indië, lid der Nederlandsche Chemische Vereeniging.

Op 28 October 1944, werd plotseling, getroffen door granaatscherven, op 41-jarigen leeftijd gedood Drs. Jan Roelof Bruinsma, scheikundige, aan het Instituut voor Rationeele suikerproductie te Bergen op Zoom, lid der Nederlandsche Chemische Vereeniging.

Tegen het einde van 1944 overleed op 59-jarigen leeftijd te Sassenheim tengevolge van verwondingen bij een bom-aanval verkregen Ir. E. L. Masthoff, oud-scheikundige der B.P.M., lid der Nederlandsche Chemische Vereeniging.

Op 5 Augustus 1945 overleed in den ouderdom van 61 jaar te Arnhem Dr. J. R. N. van Kregten, Directeur van een Chemisch Technisch Laboratorium en Adviesbureau, lid der Nederlandsche Chemische Vereeniging.

Nieuwe leden.

- 13: Beljaars (Dr. M. M. H. T. E.), Maastricht, Hooge Kanaaldijk 2, scheikundige tevens waarnemend directeur bij den Keuringsdienst van Waren;
- 14: Eijls (Ir. J. J. Th.), Maastricht, Cortenstraat 6b, scheikundige bij den Keuringsdienst van Waren;
- 15: Peek (Ir. A. E. J.), Maastricht, Aylvalaan 4, Directeur-scheikundige bij den Keuringsdienst van Waren; allen voorgesteld door Dr. E. C. M. J. Hollman te Heerlen en Dr. T. van der Linden te Amsterdam.

Dr. T. VAN DER LINDEN.
Amsterdam, telefoon 26282.

Aangeboden betrekkingen.

Op het laboratorium voor Physische en Kolloïdchemie der Landbouwhoogeschool te Wageningen is plaats voor eenige assistenten. Schriftelijke sollicitaties bij Prof. Dr. H. J. C. Tendeloo.

Op het Laboratorium voor Analytische Scheikunde van de Technische Hoogeschool te Delft, de Vries van Heystplein 2, kunnen eenige assistenten geplaatst worden. Schriftelijke sollicitaties te richten aan Prof. Dr. C. J. van Nieuwenburg en Prof. Dr. P. Karsten.

Het Nederlandsch Instituut voor Documentatie en Registratuur vraagt voor zijn Litteratuur-Inlichtingendienst een universitair scheikundige met technische ervaring. Zie verder de advertentie in dit blad.

In het laboratorium voor Medisch-Veterinaire Chemie der Rijksuniversiteit te Utrecht kan een assistent worden geplaatst. Volledige bezoldiging. Sollicitaties aan Prof. Dr. L. Seekles, Biltstraat, 172, Utrecht.

Voor zelfstandig werk op het gebied van de organisch-chemische documentatie wordt een mannelijk of vrouwelijk chemicus gevraagd. Zie verder de advertentie in het Chem. Weekblad No. 1/2.

Instituut voor Moderne Veevoeding „de Schothorst” te Hoogland (bij Amersfoort) vraagt in verband met uitbreiding van werkzaamheden voor haar laboratorium een bekwaam biochemisch georiënteerd scheikundige. Zie verder de advertentie in No. 3/4.

Het Bestuur van het Instituut voor Grafische Techniek roept sollicitanten op voor de vervulling van de Directeurspost. Tevens is vacant een plaats als fysisch-chemicus. Zie verder de advertentie in No. 3/4.

De N.V. O. J. Meijer's Dextrinefabrieken te Veendam vraagt voor onmiddellijke indiensttreding een chemicus (Ir., Dr. of Drs.). Zie verder de advertentie in No. 3/4.

Bruynzeel's fineerfabrieken zoekt voor haar laboratorium een chemicus. Zie verder de advertentie in No. 3/4.

Gevraagde betrekkingen.

- 694: Scheik. ir. Dipl. Delft 1938 met speciale ervaring op het gebied der levensmiddelenchemie, o.a. suikers, zetmeel, oliën en vetten en emulsies daaruit, tevens ervaring in een margarinefabriek en meelfabriek (bloem-, grutterij- en veevoeder afdeling), zoekt andere betrekking, bij voorkeur bij grooter chemisch bedrijf of researchlaboratorium, octrooiraad, overheidsbedrijf of openbare nutsinstellingen.
753. Chem. dra., 22 jaar, org. bacteriologisch onderlegd, met speciale belangstelling voor synthetische chemie, vitamines, hormonen, kunstharsen, alkaloiden e.a. natuurproducten, zoekt een haar passende betrekking. Genegen op elk terrein werkzaam te zijn.
- 766: Chem. Drs. 29 j. Hoofdv. org. en physiol. scheikunde, Bijv. levensmiddelenchemie, met eenige fabriekservaring, zoekt een passenden werkkring.

541 : 92 v R.

IN MEMORIAM Prof. Dr. P. VAN ROMBURGH.

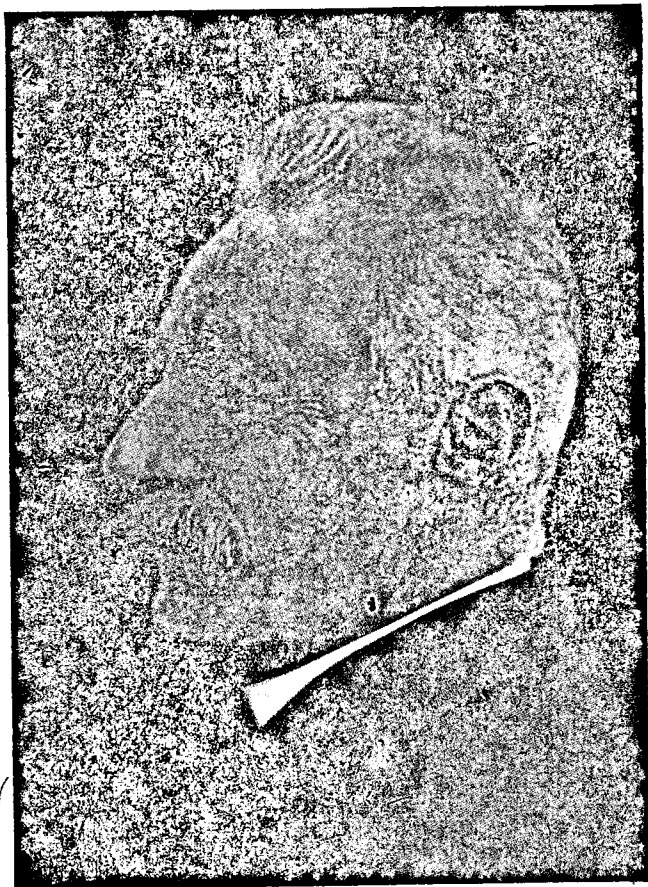
Op dezelfde dag, Zondag 27 Mei 1945, zijn Professor van Romburgh en Mevrouw van Romburgh te Baarn zacht overleden, hij des morgens en zij des avonds. Men moet daarbij onwillekeurig aan Marcelin Berthelot denken, die ook zó gelijktijdig met zijn vrouw stierf, dat men ze tezamen in het Pantheon te Parijs begraven heeft.

Het ligt niet in de bedoeling hier thans een biografie van van Romburgh te schrijven. Ter gelegenheid van zijn zeventigste verjaardag publiceerde het Chemisch Weekblad (deel 23, blz. 22 e.v. van 1926) een tweetal artikelen; in het eerste schetste Prof. E. Cohen uitvoerig de persoonlijkheid, in het tweede Dr. C. F. van Duin het wetenschappelijke werk van van Romburgh. Elke belangstellende zij naar die verhandelingen verwezen. Er is weinig aan toe te voegen. Van Romburgh heeft de bijna 20 jaren, die sedert verlopen zijn, rustig te Baarn gewoond; alleen gedurende de cursus 1929—1930, toen Prof. Ruzicka naar Zürich was vertrokken en Prof. Kögl nog niet benoemd was, werd hem de tijdelijke vervulling van de vacante leerstoel opgedragen. Met onverzwakte kracht heeft hij toen zijn oude werk weer opgevat en met opgewektheid volbracht.

Ook in de eerste helft der dertiger jaren bleef hij bewonderenswaardig fris en krachtig, hij werkte in het laboratorium van het Baarnse lyceum; maar de

laatste jaren van zijn leven overleefde het lichaam de geest en verloor hij het contact met de buitenwereld. Wij, zijn collega's, hebben hem dan ook de laatste jaren niet meer ontmoet.

Nu hij voor goed van ons is heengegaan leeft zijn figuur in alle bekoorlijkheid weer voor ons op. Hij was een man van uiterste plichtsbetrachting, vol toewijding voor zijn ambt. Hij werkte zolang het dag was en vaak nog lang daarna. Hij wist onderwijs en onderzoek te combineren op voorbeeldige wijze; voor zijn leerlingen was hij een lichtend voorbeeld



en een onverpoosde steun. Hij heeft in een tijd, dat de biochemische richting in de organische chemie nog niet tot ontwikkeling gekomen was, door zijn onderzoekingen over stoffen uit de plantenwereld pionierswerk gedaan; het is geen toeval, dat de Faculteit (met zijn medewerking) als opvolger eerst Ruzicka en later Kögl koos.

Hij was een geëerd en geliefd collega. In de wijdere kring waardeerde men zijn vriendelijke persoonlijkheid, zijn opgewekte geest, zijn helder oordeel. In de engere kring van zijn naaste vakgenoten beschouwden wij zijn vriendschap als een kostelijk bezit en genoten van zijn steun en hulpvaardigheid; het was altijd een genoegen met hem samen te zijn en met hem te overleggen. Zijn nooit falende humor gaf daaraan een bijzondere bekooring.

Nu hij voor goed is heengegaan, blijft als monument voor ons allen zijn werk en de herinnering aan zijn beminnelijke persoonlijkheid.

H. R. KRUYT.

543.845 : 543.848

LABORATORIUMMEDEDELINGEN

van het Centraal Laboratorium van de Staatsmijnen in Limburg.

VI.

Bepaling van Zwavel en Halogeen.

Inleiding.

De bepaling van zwavel is een belangrijke technische analyse, waarbij snelheid en eenvoud van doorslaggevende betekenis zijn. De methode, waarbij de stof wordt verdampt of vergast en vervolgens verbrand in een zuurstofstroom, beantwoordt aan het doel, tenzij daarbij een residu achterblijft, dat nog zwavel bevat.

De bepaling van halogeen geschiedt op overeenkomstige wijze en in hetzelfde toestel als de zwavelbepaling.

Bespreking van de literatuur.

Van de vele in de literatuur beschreven methodes worden er slechts eenige regelmatig toegepast. Wij zullen volstaan met een kort overzicht van de meest gebruikelijke methodes.

Zwavelbepaling.

I. Door oxydatie.

1. Smelten met oxydeerende stoffen.

Hiervoor worden o.m. gebruikt natriumperoxyde + natriumcarbonaat, kaliumhydroxyde + kaliumnitraat, kaliumchloraat + natriumcarbonaat in een nikkelen kroes.

De methode is bruikbaar voor vaste stoffen. Zij wordt op ons laboratorium o.a. toegepast voor de zwavelbepaling in rubber.

Ondanks de noodige voorzorgen komt het bij deze methode herhaaldelijk tot ontploffingen, wat behalve tijdverlies gevaar oplevert. Verder wordt de nikkelen kroes door de oxydeerende smelt aangetast; soms is de kroes na 10 ontsluitingen waardeloos geworden.

2. Oxydatie door elementaire zuurstof.

a. Verbranding in lucht of in een zuurstofstroom.

De verbrandingsproducten worden opgevangen in een oplossing van waterstofperoxyde.

Om een volledige absorptie der verbrandingsproducten te verkrijgen wordt gebruik gemaakt van een absorptiebuis, gevuld met glazen krālen (Grote-Krekeler) of van een z.g. intensief-waschflesch of erlenmeyer, waarbij de gassen in de vloeistof worden geleid door een filter van gesinterd glas (Lange). Daarbij worden de zwaveloxyden omgezet tot zwavelzuur, dat titrimetrisch of gravimetrisch wordt bepaald.

De verbranding heeft plaats volgens de lampmethode of in een kwartsbuis door middel van een stroom zuurstof.

De lampmethode (A.S.T.M.) wordt toegepast voor vloeibare en gasvormige brandstoffen. De nauwkeurigheid is niet steeds bevredigend en de bepaling duurt lang.

Bij de buismethode wordt de stof verdampt of vergast en in een zuurstofstroom verbrand. In vele gevallen verdient het aanbeveling de verdamping te doen plaats vinden in een inert gas (kooldioxyde,

stikstof), en de verbranding in te leiden door het brandbare gas, gemengd met zuurstof, te leiden over een gloeiende platinaspiraal. De gassen worden vervolgens geleid over gloeiende kwartsscherven, waardoor een volledige oxydatie tot stand komt.

b. Verbranding in een (calorimeter)bom.

Volgens deze methode geschiedt de verbranding van de stof in een bom met zuurstof van 10—20 at. De verbrandingsproducten worden in loog (welke tevoren in de bom is gebracht) geabsorbeerd.

De bezwaren dezer methode zijn: ontplofingsgevaar (onverzadigde verbindingen), onvolledige verbranding, aantasting van de bom. Zij is onbruikbaar voor vluchtige stoffen.

3. Oxydatie langs den natten weg.

Methode Carius.

Deze berust op de oxydatie van de zwavelverbindingen door salpeterzuur onder druk en bij verhoogde temperatuur in een toegesmolten glazen buis.

De bezwaren zijn: de lange duur van de ontsluiting en het ontplofingsgevaar.

De uitvoering op semi-micro-schaal komt ten deele aan deze bezwaren tegemoet.

4. Methode Eschka.

Deze wordt algemeen toegepast voor de bepaling van zwavel in vaste brandstoffen. De brandstof wordt gemengd met MgO en Na_2CO_3 , door verhitting onder toetreding van lucht volledig geoxydeerd en het gevormde sulfaat gravimetrisch bepaald.

De bepaling is tijdrovend.

II. Door-reductie.

Methode ter Meulen-Heslinga.

De stof wordt gereduceerd met waterstof en het gevormde H_2S titrimetrisch of colorimetrisch bepaald.

Methode Mantel-Schreiber.

De stof wordt gereduceerd met oververhitten waterdamp en het gevormde H_2S jodometrisch bepaald.

Deze methode wordt door hen voorgesteld voor de bepaling van zwavel in cokes en steenkool.

Halogeenbepaling.

De methodes voor de bepaling van halogeen komen in vrijwel alle opzichten met die voor zwavel overeen.

Bij de verbrandingsmethode in een zuurstofstroom ontwijkt het halogeen als zoodanig en als halogeenwaterstof. Zij worden geabsorbeerd in een alkalische oplossing van natriumsulfiet.

* * *

Van de genoemde methodes komt vooral de verbranding in zuurstof in een kwartsbuis en absorptie door waterstofperoxyde of sulfietloog voor vrijwel algemeene toepassing in aanmerking. Zij wordt door ons uitgevoerd in het hierna beschreven toestel, dat in enkele details verschilt van de in de literatuur beschreven toestellen¹⁾.

a) Absorptie-toestel volgens Grote-Krekeler of volgens Lange.

¹⁾ Wurzschnitt en Zimmermann, l.c. Lange l.c.

A. Algemeene uitvoeringsvorm der methode. Beschrijving van het toestel (fig. 1).

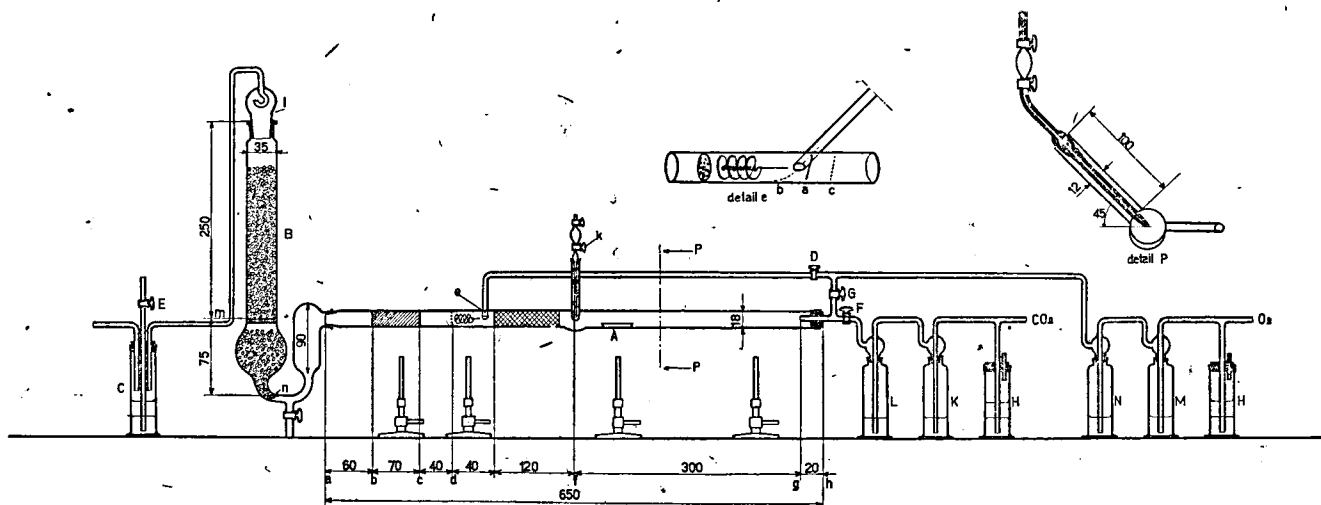


Fig. 1.

A. Verbrandingsbuis (kwarts).

- a) slijpstuk, liefst sterk conisch
- b en c) porseleinen zeefplaatjes
- b—c) kwartsscherven
- d) doorboord kwartsplaatje om te beletten, dat de vlam terugslaat
- d—e) platinaspiraal, dubbel gewonden, dikte ca 0.5 mm
- e) zuurstoftoevoer
- e—f) asbestvezels
- f) zijbuis voor pipet, verticaal op de buis, onder een hoek van 45°, midden onder f) een uitstulping
- g) toevoer van kooldioxyde
- h) kurk (geen gummi!)
- k) pipet met capillairen steel en uitgetrokken punt, inhoud bolletje ca 2 cm³, op f) ingeslepen; Pyrex-glas

B. Absorptievat (Pyrex), gevuld met glaskralen.

- l) spatbol (ingeslepen)
- m) glasfilter G4
- n) instulping om glaskralen tegen te houden

C. Drukregelaar, gevuld met kwik.

D, E, F, G. Kranen.

H. Veiligheid, gevuld met kwik.

K. Waschflesch, gevuld met zilvernitraatoplossing + eenige druppels HNO₃.

L. Waschflesch, gevuld met water.

M. Waschflesch, gevuld met kaliloog (4 n).

N. Waschflesch, gevuld met water of ammonia (ca 15%).

b) Wegens het ontplofingsgevaar wordt het monster in een CO₂-stroom en niet in een zuurstof- of luchtstroom vervluchtigd. Daarna wordt de damp met zuurstof gemengd en ontstoken. Dit heeft bovendien het voordeel, dat men de snelheid der verbranding kan regelen onafhankelijk van die der verdamping.

- c) De bij alle tot dusver beschreven methodes gevolgde weg om vloeistoffen uit een buis te verdampen is niet geschikt voor zeer vluchtige stoffen. Men smelt de vloeistof in een glazen bolletje met uitgetrokken punt, weegt, breekt de punt af, brengt het glazen bolletje in de buis en verhit deze langzaam. Ook brengt men wel een inrichting aan om de punt eerst af te breken nadat het bolletje in de buis is gebracht. Bij een der eerste uitvoeringen van ons toestel gingen wij eveneens zoo te werk, waarbij bleek, dat vloeistoffen met een kookpunt beneden ca. 70° C moeilijkheden gaven. Door capillaire werking trekt wat vloeistof in de punt, waarna zij door den zich ontwikkelenden damp wordt uitgestoot. Hierna treedt een zuigende werking op, het verschijnsel herhaalt zich en het geheele monster spuit in

eenige seconden uit het buisje. Deze moeilijkheden traden vooral op bij onderzoek van monsters benzeenvoorloop, waarbij het verschijnsel door de opgeloste gassen werd bevorderd. Zij konden worden ondervangen door middel van een pipet, waardoor elke hoeveelheid vloeistof met de gewenste snelheid in de buis kan worden gebracht.

- d) Als ontstekingsbron dient een tot zwakke roodgloei-hitte gebrachte platinaspiraal. Om de verbranding volledig te maken en de vorming van SO₃ zooveel mogelijk tegen te gaan (aangezien SO₃ moeilijker te absorbeeren is) dienen gloeiende kwartsscherven als contactstof, doordat zij de ontlading in SO₂ en O₂ bevorderen.
- e) De verbranding geschiede met een vlam, waaraan men kan zien of de juiste hoeveelheid zuurstof wordt toegevoerd. Op de plaats waar deze vlam ontstaat wordt de buis niet verhit, daar men haar dan niet kan waarnemen.
- f) Een elektrische oven voor de verbrandingsruimte is niet noodzakelijk en heeft bovendien het bezwaar, dat men de verbranding dan niet kan controleren.

*Analysevoorschrift.**Zwavelbepaling.*

Plaats onder de kwartsscherven en den platina-spiraal twee flinke branders en verhit zoo hoog mogelijk. Vul het absorptievat met 50 cm³ eener 3 %-ige waterstofperoxyde-oplossing, welke even te voren op een p_H van 3—4 is geneutraliseerd. Sluit de kranen D, E, F en G, neem de kurk h af en zet de waterstraalpomp zoover open, dat de lucht met zoo groot mogelijke snelheid door de absorptiebuis wordt gezogen zonder dat de vloeistof gaat spatten. Zet dan de kurk h weer op en open E tot hier ca 4 bellen per seconde door gaan. Open F zoover, dat ca 3 bellen CO₂ per seconde worden aangezogen. Door instelling van kraan E wordt bereikt, dat de verbrandingsbuis steeds onder onderdruk blijft, ook al worden later CO₂ en O₂ met groote snelheid aangezogen. De grootte van dezen onderdruk wordt geregeld door de aanzuigsnelheid en den stand van E. Er moet steeds lucht, door E worden aangezogen tijdens de verbranding.

Weeg dan de te verbranden stof af in het pipetje k (vaste stoffen en vloeistoffen met een kookpunt boven 250° C in een verbrandingsschuifje).

Zijn de vloeistoffen zeer vluchtig, dan moet ervoor worden gezorgd, dat de capillair van het pipetje leeg is. Open nu de kraan D tot de zuurstof met een snelheid van ca 5 bellen per seconde wordt aangezogen. Plaats dan even voorbij den CO₂-toevoer een brander om terugdestilleeren te voorkomen. Een vaste stof wordt hierna met een vierden brander langzaam ontleed tot zij geheel is verkoold. Een vloeistof met kookpunt boven 125° C laat men door openen van de onderste kraan van het pipetje in de uitstulping loopen (zoo noodig de bovenste kraan ook even openen) en met een kleine vlam verdampen. Bij een vluchtiger vloeistof opent men de onderste kraan van het pipetje een weinig, waardoor de vloeistof door haar eigen dampdruk in de buis wordt geperst. Door even voor de uitstulping een flinke vlam te plaatsen verdampt de vloeistof geleidelijk in het heete koolzuur.

De stof destilleert nu in het asbest, vloeistoffen met laag kookpunt gaan hier direct doorheen. Nadat alles in het asbest is gedestilleerd, wordt dit geleidelijk verhit en tenslotte uitgeleid.

Afhankelijk van de vluchtigheid der stof komt na eenigen tijd het met brandbare gassen beladen koolzuur bij e, wordt hier met zuurstof gemengd en door de platinaspiraal ontstoken, zoodat de stof verbrandt tot CO₂ en SO₂ (SO₃). Eerst begint het uiteinde van de spiraal te gloeien, zoodat men gewaarschuwd is. Vergroot bij het gloeien den zuurstofstroom niet. Even later ontstaat een meestal lichtgevende vlam, welke door regelen van den zuurstofstroom en de verdampingssnelheid op de juiste plaats wordt gehouden (detail e). Verdampst de stof te snel of is er te weinig zuurstof, dan neemt de vlam den stand b in; wordt te veel zuurstof toegevoerd, dan wordt de vlam kleiner en slaat zij terug (c). De zuurstofstroom mag zoo groot zijn, dat men de bellen nog juist kan tellen (ca 10 bellen per seconde). Is de verbranding geëindigd, dan wordt de vlam kleiner en gaat uit. Controleer of nergens onverbrande stof is achtergebleven, verminder dan den zuurstofstroom tot ca 3 bellen per

seconde, sluit den CO₂-toevoer bij F en open kraan G tot de zuurstofstroom een snelheid heeft van 6—7 bellen per seconde. Gloei de geheele buis uit tot alle koolstof is verbrand, zet dan kraan F weer open (ca 4 bellen per seconde) en sluit den zuurstoftoevoer. Verhit dan met een lichtgevende vlam de ruimte a—b tot in het absorptievat geen nevels meer te zien zijn.

Ook het slijpstuk wordt verhit. Maak nu het slijpstuk los om vastklemmen te voorkomen en spoel den inhoud van het absorptievat in een erlenmeyer van 750 cm³. Spoel 3 × na met 50 cm³ gedestilleerd water en meng den inhoud door afwisselend zuigen en blazen. Kook dan 5 minuten uit, voeg zoo noodig indicator toe en titreer met 0.1 *n* NaOH. Wordt zoo groot mogelijke nauwkeurigheid verlangd of bevat de stof stikstof, dan wordt het gevormde zwavelzuur gravimetrisch bepaald. Het toestel is na de verbranding direct klaar voor de volgende analyse.

Opmerkingen.

1. Bevat de stof zwavelkoolstof of mercaptaan, of verbrandt zij moeilijk, dan vult men de waschflesch N met 15 %-ige ammonia. Het gevormde zwavelzuur wordt nu gravimetrisch bepaald.
2. Zet zich tijdens de verbranding door onvoldoenden zuurstoftoevoer wat roet af op de kwartsscherven, dan heeft dit geen invloed op het analyse-resultaat. Door den zuurstoftoevoer te vergrooten verbrandt deze aanslag volledig. Zetten zich achter de kwartsscherven roet of harsachtige (bruine) producten af, dan moet men de bepaling overdoen.
3. De af te wegen hoeveelheid stof hangt af van de verlangde nauwkeurigheid, het zwavelgehalte en den gewenschten tijdsduur. Voor de verbranding van 0.5 g stof kan men 20—30 minuten rekenen. Men verbrande niet meer stof dan overeenkomt met 150—200 mg zwavel.
4. Het komt een enkele maal voor, dat de stof zonder zichtbare vlam verbrandt. Men heeft dan aan de SO₃-nevels in het absorptietoestel een maat voor de snelheid der verdamping.
5. Het verdrijven van SO₃ tusschen a en b geschiedt het beste in een koolzuurstroom.
6. Veiligheidshalve wordt het toestel afgeschermd en maakt men gebruik van een veiligheidsbril.

Halogeenbepaling.

Deze geschiedt op geheel overeenkomstige wijze als de zwavelbepaling. Als absorptievloeistof gebruikt men een oplossing van 80 g natriumsulfiet in 1 liter *n* NaOH. Na de verbranding zuurt men aan met HNO₃, kookt het SO₂ uit en titreert het halogenide volgens Volhard.

*Resultaten.**Zwavelbepaling.*

Het gelukte ons met de beschreven werkwijze aether en aceton op de normale wijze te verbranden. Ook de verbranding van dicyclopentadien, dat in de boom ontploft, gaf geen moeilijkheid.

De verbranding van zwavelkoolstof gaf na vervangen van het water in waschflesch N door ammonia het theoretische zwavelgehalte.

De laagkokende bestanddeelen van benzeenvoorloop (begin kookpunt ca 20° C) konden eveneens vlot worden verbrand.

In tabel I zijn eenige resultaten verzameld, welke volgens de beschreven werkwijze werden verkregen.

Tabel I.

Stof	S-gehalte in gewichts-%		Bijzonderheden
	„theoretisch”	gevonden	
Omgekristalliseerde zwavel	100.0	100.0—99.8—100.0	
Thiopheën	38.1	38.2—38.2	
Sulfanilzuur	16.8	16.6—16.6	
Zwavelkoolstof	14	68—70 84—85	zonder NH ₃ verbrand met NH ₃ verbrand
Carbololie	0.7 (in de bom)	1.2—1.2	
Synthetische rubber	81 (met Na ₂ O ₂) 81 71	81 81—81 70—71	
Dicyclopentadien	—	0.76—0.80	
Benzeenvoorloop	—	23.9—23.9 36.6—36.8	
Steenkool	1.1 (Eschka)	1.1—1.0 1.1	gravimetrisch titrimetrisch
	3.4 (Eschka)	3.4—3.4 3.4—3.5	gravimetrisch titrimetrisch
	0.6 (Eschka)	0.5—0.5 0.6—0.6	gravimetrisch titrimetrisch
	2.3 (Eschka)	2.2—2.2—2.3 2.4	gravimetrisch titrimetrisch
Pyriet	48.00 (Lunge)	48.5—48.6 48.4—48.5	gravimetrisch titrimetrisch
	43.99 (Lunge)	44.2	gravimetrisch

Wanneer de stof bij de vergassing een rest achterlaat die nog zwavel bevat, vervalt de boven beschreven methode. Alle maatregelen om in dat geval toch deze methode toe te passen om het totale zwavelgehalte te bepalen, ontnemen er het voordeel van eenvoud aan. Voor dergelijke stoffen komen andere methodes eerder in aanmerking.

Zwavelbepaling in „rijk” gas.

Wanneer men de beschreven methode toepast op een brandstof die een zeer hoge verbrandingswarmte en tevens een zeer laag zwavelgehalte heeft, duurt de bepaling erg lang.

Voor dit geval hebben wij goede resultaten bereikt door het gas (op de wijze van de lamp-methode) met zuurstof te verbranden in een acetyleen-laschbrander en de verbrandingsproducten door de waterstofperoxyde in de absorptiebuis van Grote-Krekeler te zuigen.

Gelijktijdig met de bepaling wordt een blanco-proef uitgevoerd met een spiritusbrander (fig. 2).

In verband met de hoge vlamtemperatuur ontstaan veel stikstofoxyden; men moet het gevormde sulfaat dus gravimetrisch bepalen.

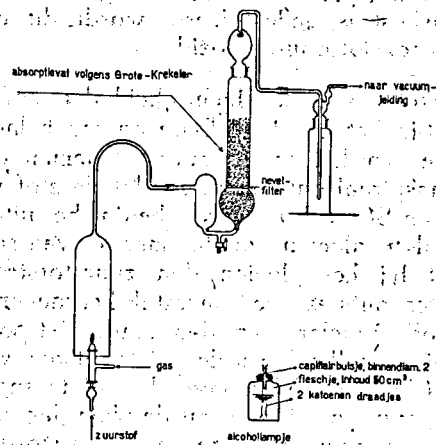


Fig. 2.

Chloorbepaling.

Ook de resultaten van de chloorbepaling zijn reproduceerbaar; slechts in één geval moest de stof met ammoniakhoudende zuurstof worden verbrand.

nl. bij tetrachloorkoolstof. Deze „onbrandbare” stof gaf dan de „theoretische” uitkomst.

In tabel II zijn eenige uitkomsten samengevat welke volgens de beschreven werkwijze werden verkregen.

mogelijke snelheid wordt aangezogen, doch zóó, dat nog juist geen vloeistof wegspat. Kraan II moet 2—5 bellen per seconde doorlaten. Verhit de kwartsscherven zoo hoog mogelijk.

Tabel II.

Stof	Cl-gehalte in gewichts-%		Bijzonderheden
	theoretisch	gevonden	
Monochloorbenzeen	31.5	31.2—31.1	
Trichloorphenol	53.9	53.5—53.5	
Phenylhydrazine-hydrochloride	24.5	24.4	
Tetrachloorkoolstof	92.2	44—53	zonder NH ₃ verbrand
	92.2	92.1—92.2	met NH ₃ verbrand
Synthetische rubber	2.50	2.54—2.59 27.3 0.14—0.12	
	27.3		
	—		

Literatuur:

- H. Meyer, Lehrb. der organ.-chem. Methodik. I. Bd. Analyse und Konstitutionsermittlung organischer Verbindungen. Berl—Lunge, Bestimmung der Halogene und des Schwefels. Chemisch-technische Untersuchungsmethoden, I, 8e druk (1931), blz. 1182; IE, 1e druk (1939), blz. 325.
- H. ter Meulen en G. Heslinga, Nieuwe methoden voor elementair-analyse, 2e druk (1930), blz. 43.
- R. C. Griffin, Determination of sulfur in petroleum oils. Ind. Eng. Chem. An. Ed. 1, 167 (1929).
- H. I. Waterman en M. J. van Tussenbroek, Über die Entschwefelnde Wirkung von Silica-Gel und über das Versagen der Lampenverbrennung bei Anwesenheit von Merkaptaan. Brennstoff-Chem. 9, 37 (1928).
- M. Deinstedt, Vereinfachte Elementar-analyse. Z. anal. Chem. 41, 538 (1902).
- W. Mantel en W. Schreiber, Bestimmung des Gesamtschwefels in Kohlen und Koksen auf dem Wege der Reduktion mit anschließendem analytischem Schnellverfahren. Glückauf 75, 929 (1939).
- W. Mantel en W. Schreiber, Untersuchungen über die Bestimmung des Chlors in festen Brennstoffen mit anschließendem analytischem Schnellverfahren auf dem Wege der Vergasung. Glückauf 76, 397 (1940).
- W. Mantel en W. Schreiber, Bestimmung des Gesamtschwefels in festen Brennstoffen nach dem Vergasungsverfahren. Glückauf 76, 479 (1940).
- B. Wurzschnitt en W. Zimmermann, Analytische Anwendungsmöglichkeiten der von Grote und Krekeler und der in D.R.P. 642.166 der I.G. Farbenindustrie beschriebener Apparaturen in der chemischen Technik, insbesondere zur Bestimmung von Halogenen, Schwefel und anderen flüchtigen Elementen. Z. anal. Chem. 114, 321 (1938).
- O. Roelen en W. Feisst, Verbesserte Methoden zur Ermittlung des Gasschwefels. Brennstoff-Chem. 10, 187 (1934).
- H. A. J. Pieters, J. Roessingh van Iterson en S. J. H. Spronck, Bepaling van zwavel in benzeen. Chem. Weekblad 30, 756/62 (1933).
- W. Lange, Bestimmung des schwefels in Flüssigkeiten und Gasen. Anwendungsmöglichkeiten der Rohrmethode. Glückauf 78, 650 (1942).

B. Vereenvoudigde methode voor de zwavelbepaling in vaste brandstoffen en pyriet.

Analyse-voorschrift.

Maak de kurk (zie fig. 3) los van de verbrandingsbuis, vul het absorptievat met 50 cm³ 3 %-ig waterstofperoxyde (geneutraliseerd op methyloord) en zet de zuigpomp aan. Stel kraan I (grof) II (fijn) zoo in, dat de lucht met een zoo groot

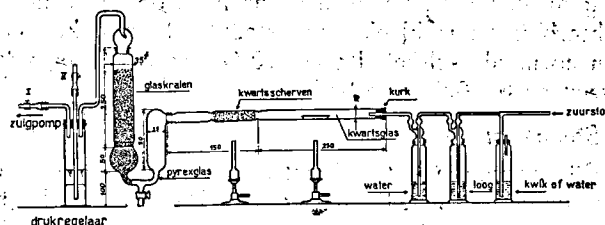


Fig. 3.

Steenkool en cokes.

Weeg ca 700 mg van het gepoederde monster af, zóó, dat de achterzijde van het schuitje slechts weinig stof bevat, schuif het in de buis, sluit de waschflesschen op de buis aan en regel den zuurstoftoevoer zoodanig, dat een zuurstofstroom van ca 10 bellen per seconde doorgaat. Kies den druk van de zuurstof zoo, dat de veiligheid nog juist niets doorlaat. Plaats nu onder het oog van het schuitje direct een flinke vlam, wacht tot de brandstof ontstoken is en verwijder dan de vlam. Laat de brandstof voor ca een derde deel opbranden en verhit dan weer sterk op dezelfde plaats. Schuif naarmate de stof verbrandt den brander verder. Op deze wijze is het monster in 15—20 minuten verbrand en uitgegloeid.

Weeg (bij seriewerk) intusschen het nieuwe monster af en titreer het vorige.

Verdrijf de na de verbranding achter de scherven en in het slijpstuk gecondenseerde SO₃-nevel door verhitting met een juist lichtgevende vlam. Maak zoodra geen nevels meer zichtbaar zijn het slijpstuk los, laat even afkoelen en spoel den inhoud van de absorptiebuis over in een erlenmeyer. Spoel het absorptievat met 3 × 50 cm³ water na, waarbij de inhoud door zuigen en blazen goed wordt gemengd. Kook de oplossing eenige minuten uit, koel af en titreer met 0.1 n NaOH.

$$\% S = \frac{\text{cm}^3 0.1 n \text{ NaOH} \times 1603}{\text{mg kool}}$$

Opmerking.

De titratie kan met verschillende indicatoren worden uitgevoerd. De neutralisatie van waterstofperoxyde vóór de verbranding geschiedt met denzelfden indicator. Gebruikt men hiervoor een koolzuurgevoeligen indicator, dan wordt de 3 %-ige waterstofperoxyde met koolzuurvrij gedestilleerd water bereid. Wij verkregen goede resultaten met een mengsel van methyloord en methyleenblauw (omslag van rood naar groen).

Pyriet en residu van pyriet.

Weeg ca 200 mg van het fijngepoederde monster af (voor pyrietresidu ca 700 mg) en verbrand deze op de reeds beschreven wijze in een snellen zuurstofstroom (10—15 bellen per seconde). Gloei het schuifje gedurende 45 minuten krachtig uit door er 2 branders onder te plaatsen. De bepaling van het gevormde zwavelzuur geschiedt gravimetrisch, niet titrimetrisch.

Bespreking der resultaten. Opmerkingen.

Bij het onderzoek was het allereerst van belang, na te gaan hoeveel zwavel in de asch na de verbranding achterblijft. Dit bleek voor steenkool en cokes met een normaal aschgehalte (< 10 %) ca 0.1 % en voor pyriet ca 0—0.5 % te bedragen.

Steenkool en cokes.

Bij normale monsters komt de uitkomst overeen met die volgens Eschka (tabel III). Bij aschrijke monsters, en vooral wanneer de asch alkalisch is, vindt men te lage uitkomsten. Men bepaalt nl. niet totale zwavel, doch de bij de verbranding „vluchtige” zwavel (dezelfde die in de praktijk in het verbrandingsgas terecht komt). Een analyst kan ca 20 bepalingen per dienst (8 uur) uitvoeren, zonder dat de nauwkeurigheid er onder lijdt. Wil men echter de

totale zwavel bepalen, dan moet men de verbrandingsbuis op ca 1300° C verhitten. Dit maakt het gebruik van een oven met carborundumstaven noodzakelijk, terwijl de kwartsbuis spoedig moet worden vernieuwd.

Tabel III.

Monsters	Gewichts-% zwavel			
	Eschka	Verbranding		In asch
		titrimetrisch	gravimetrisch	
Steenkool	0.94	1.02—1.00		
	1.22	1.19—1.17		
	0.89	0.89—0.89		
	0.63	0.62—0.61		
	0.57	0.64—0.61		
	1.02	1.08—1.12		
	0.58	0.51—0.51		
	0.86	0.91—0.93		
	3.20	3.22—3.14		
	3.31	3.34—3.25		
	1.09	1.13—1.12	1.01—1.07	0.09
	3.34	3.39—3.40	3.30	
	2.26	2.32—2.33		0.06—0.08
Cokes	0.96	0.96—0.92	0.90—0.91	0.13—0.13
	0.99	0.94—0.91	0.92—0.87	0.10—0.12

Pyriet en residu van pyriet.

De zwavelbepaling in pyriet geschiedt meestal volgens Lunge. Deze methode geeft reproduceerbare uitkomsten, maar is tijdrovend. Bovendien is het de vraag, of deze pyriet-zwavel ook inderdaad de in het bedrijf beschikbare hoeveelheid zwavel aangeeft. Wanneer men twee monsters met gelijk gehalte aan pyriet-zwavel heeft, doch waarvan het gehalte aan roost-zwavel belangrijk verschilt, verdient het monster met hoog gehalte aan roost-zwavel de voorkeur.

Tabel IV.

Omschrijving van het monster	Pyriet						Pyrietresidu					
	Pyriet-S Lunge		Roost-S		S in asch	Totaal-S	Totaal-S door ontsluiting		Roost-S		$\frac{3}{2} \times S$ in pyriet-asch *)	Totaal-S berekend
		gem.		gem.				gem.		gem.		
Pommaron	46.44 46.52 46.46	46.47	46.83 46.86	46.85	0.36	47.21	3.55 3.56	3.56	2.94 2.95	2.95	0.54	3.49
Rio Tinto	48.65 48.59	48.62	49.12 49.14	49.13	0.00	49.13	1.98 2.00	1.99	1.90 1.96	1.93	0.00	1.93
Tharsis	47.66 47.68	47.67	47.63 47.67 47.65	47.65	0.18	47.83	2.40 2.46	2.43	1.93 1.92	1.93	0.27	2.20
Kassandra	48.52 48.54	48.53	48.47 48.50 48.57	48.51	0.36	48.87	1.66 1.81 1.73	1.73	1.27 1.27	1.27	0.54	1.81
Montecatini*	48.42 48.41	48.42	48.42 48.39	48.41	0.42	48.83	1.89 1.85	1.87	1.14 1.17	1.16	0.63	1.79

*) $2 \text{FeS}_2 \longrightarrow \text{Fe}_2\text{O}_3$
 $240 \text{ g} \longrightarrow 160 \text{ g}$

S-gehalte berekend op residu wordt $\frac{240}{160} = 1.5$ maal zoo groot.

Uit tabel IV blijkt, dat drie der onderzochte monsters pyriet gelijke gehalten aan roost- en pyriet-zwavel hebben, terwijl bij twee monsters het gehalte aan roost-zwavel hooger is. Ook kan het voorkomen, dat het gehalte aan roost-zwavel lager is dan het volgens Lunge bepaalde gehalte aan pyriet-zwavel, al naar de verontreinigingen van het pyriet (ijzer-sulfaat, calciumsulfaat, bariumsulfaat enz.).

Bij de verbranding in zuurstof heeft pyriet neiging om te spatten. Door de stof voldoende fijn te poederen kan men dit voorkomen.

De titrimetrische bepaling van het gevormde zwavelzuur geeft soms te lage uitkomsten tengevolge van alkali-afgifte door de glaskralen.

Literatuur:

H. Senf en A. Schöberl, Über die Bestimmung von Schwefel in Sulfiden, Sulfaten, Schwefelkiesen und deren Röstprodukten. Z. angew. Chem. 50, 338 (1937).

H. A. J. PIETERS en C. POPELIER.

536.72/73

OVER DE GELDIGHEID DER THERMO-DYNAMISCHE BETREKKING

$$TdS = dU + pdV$$

door

A. KLINKENBERG en H. H. MOOY.

N.V. De Bataafsche Petroleum Maatschappij, Den Haag.

Par. 1. Inleiding.

Bij het samenvatten van de Tweede met de Eerste Hoofdwet worden in verschillende leerboeken omtrent de condities waaronder TdS groter dan of wel gelijk aan $dU + pdV$ is uitspraken gedaan, die met elkaar in tegenspraak staan.

Wij zullen dit met eenige voorbeelden toelichten. Zernike¹⁾ geeft aan, dat in de vergelijking:

$$TdS \geq dU + pdV,$$

waarin p den systeemdruk, dus een toestandsgrootheid, voorstelt, het $>$ -teeken geldt voor irreversibele processen en het $=$ -teeken voor reversibele. Dezelfde voorstelling van zaken wordt gegeven door Perry²⁾ en Joos³⁾.

Anderzijds stelt De Haas⁴⁾ nadrukkelijk vast, dat voor iedere toestandsverandering, omkeerbaar of niet omkeerbaar, de betrekking met het gelijkteken geldt, waarbij uit de voorafgaande redeneering blijkt, dat deze uitspraak alleen bedoeld is voor homogene lichamen, waarvan de toestand door 2 variabelen bepaald is.

Volgens Bošnjaković⁵⁾ geldt de betrekking met het gelijkteken voor zulke omkeerbare toestandsveranderingen, waar geen andere arbeid dan de volume-arbeid pdV verricht wordt.

Rutgers⁶⁾ stelt vast, dat men de betrekking met het gelijkteken kan gebruiken om onafhankelijk van het soort toestandsverandering entropievariatiën te berekenen van een stelsel, waarvan het aantal molen van ieder bestanddeel constant blijft.

Deze verschillende uitspraken kunnen niet alle tegelijk juist en volledig zijn.

Voor reversibele processen waarbij géén chemische reacties voorkomen en alleen de uitwendige arbeid pdV optreedt zijn alle auteurs het met elkander eens. In de chemische thermodynamica echter zouden verschillen in de interpretatie van de in den titel genoemde betrekking een nasleep in den verdere opbouw moeten hebben. Dat dit niet het geval blijkt te zijn, berust daarop, dat verschillende auteurs op hun minder juiste opvatting niet consequent voortbouwen.

Naar onze meening doet dit echter niets af aan het belang van een juiste en volledige formulering van de gegeven betrekking.

Wij zullen in de volgende bespreking achter iedere formule aangeven, onder welke condities zij geldig is.

Par. 2. Systemen die door de twee toestandsvariabelen U en V volledig bepaald zijn.

Volgens de eerste hoofdwet is:

$$(1) \quad dQ = dU + dA$$

Wij beschouwen thans toestandsveranderingen waarbij als uitwendige arbeid alléén volume-arbeid een rol speelt en die plaats vinden tusschen toestanden die door de twee variabelen U en V (resp. V en T , enz.) geheel kunnen worden beschreven.

Er geldt dan:

$$(2) \quad dA = p_u dV \quad (2 \text{ var.})$$

waarin p_u den uitwendigen druk voorstelt.

De druk p van het systeem is slechts in het geval, dat de toestandsverandering reversibel plaats vindt, gelijk aan den uitwendigen druk p_u , en wel is

$$(3) \quad pdV \geq p_u dV \quad (\text{alg.; gelijkteken voor mechan. reversibel})$$

De betrekking met het ongelijkteken geldt zoowel voor de irreversibele expansie ($p > p_u$; $dV = \text{pos.}$) als voor de compressie ($p < p_u$; $dV = \text{neg.}$).

In het reversibele geval is dus:

$$(4) \quad dA = pdV \quad (\text{rev., 2 var.})$$

Verder geldt voor iedere reversibele verandering:

$$(5) \quad dQ = TdS \quad (\text{rev., willekeurig aantal var.})$$

Door substitutie van de betrekkingen (4) en (5), die ieder slechts voor reversibele processen gelden, in vergelijking (1), krijgt men evenwel een betrekking die zoowel voor reversibele als voor irreversibele processen geldig is, omdat zij alleen toestandsgrootheden bevat en dus niet afhangt van den gevolgden weg.

Deze betrekking luidt:

$$(6) \quad TdS = dU + pdV \quad (\text{rev. en irrev., 2 var.})$$

Vraagt men zich af, hoe het mogelijk is, dat bij irreversibele veranderingen waarvoor, in plaats van (4) en (5), geldt:

$$(7) \quad dA = p_u dV < pdV \quad (\text{irrev., 2 var.})$$

$$(8) \quad dQ < TdS \quad (\text{irrev., willekeurig aantal var.})$$

⁶⁾ A. J. Rutgers, *Physische Scheikunde*. 1939, blz. 226 en 232.

¹⁾ J. Zernike, *Thermodynamica en Statistiek in de Chemie*. 1942, blz. 59.

²⁾ J. H. Perry, *Chemical Engineers' Handbook*, 1st ed. 1934, blz. 599.

³⁾ G. Joos, *Lehrbuch der theoretischen Physik*, 2 A. 1934, blz. 440.

⁴⁾ M. de Haas, *Thermodynamica*, 2e druk. 1933, blz. 155.

⁵⁾ Fr. Bosnjaković, *Technische Thermodynamik I*, blz. 65.

toch de vergelijking (6) voor den dag komt; dan moet het antwoord luiden, dat de verschillen der door de ongelijkteekens verbonden grootheden in de beide gevallen gelijk moeten zijn.

Ook bij onomkeerbare processen kan men TdS gelijkstellen aan een warmtehoeveelheid, die dan echter moet omvatten de van buiten toegevoerde warmte dQ vermeerderd met de in het stelsel op irreversibele wijze uit andere vormen van arbeidsvermogen verkregen warmte dQ' . Laatstgenoemde warmtehoeveelheid, de niet-gecompenseerde warmte volgens Clausius, is in het geval van een irreversibele expansie gelijk aan $(p - p_u)dV$.

Par. 3. Systemen waarvan de toestand niet alleen door U en V bepaald wordt.

Het zal duidelijk zijn, dat door formule (6) alléén veranderingen kunnen worden beschreven van toestanden die volledig bepaald zijn door de waarden van U en V (U en V behoeven niet zelf als onafhankelijk variabelen te worden genomen).

Zoo zal voor het beschrijven van een chemische reactie in een systeem bij constant gehouden U en V nog een verdere parameter noodig zijn en bij het spontaan aflopen van een dergelijke reactie dan ook de entropie stijgen.

Om de entropieverandering bij een chemische reactie te berekenen moet men de reactie principieel langs omkeerbaren weg kunnen laten verlopen, ook bij constant gehouden volume. Dit is alleen mogelijk, als andere uitwendige arbeid dan de volume-arbeid $p dV$ wordt toegelaten, zooals bijv. elektrische arbeid Ede .

Voor een galvanisch element komen in plaats van verg. (4) en (6) de volgende betrekkingen:

$$(9) \quad dA = p dV + Ede$$

$$(10) \quad TdS = dU + p dV + Ede$$

De overgebrachte lading de hangt direct samen met den afloop van de chemische reactie. Algemeen willen wij nu in plaats van Ede schrijven $-Kd\lambda$, waarin

λ = de vordering *) der chemische reactie, welke voor de reactie $\nu_1 A_1 + \nu_2 A_2 \rightarrow \nu_3 A_3 + \nu_4 A_4$ zoodanig gedefinieerd wordt, dat bij een vordering 1 juist ν_1 molen A_1 verdwijnen of ontstaan, terwijl vorderingen in de richting van den spontanen afloop positief geteld worden.

$-K$ = de bijbehorende arbeidscoëfficiënt.

Deze formuleering is steeds van toepassing en is onafhankelijk er van of de chemische reactie-arbeid al dan niet langs electrochemischen weg kan worden gewonnen.

Een geheel andere weg voor de behandeling van toestandsveranderingen van systemen waarin chemische reacties plaats vinden is die, waarbij men de veranderingen van de molentallen $n_1, n_2, \dots$ in ieder der samenstellende fasen in aanmerking neemt. In deze laatste beschouwingswijze zal men dan voor iedere afzonderlijke phase niet langer U als functie van S en V beschouwen, doch stellen:

*) Wij geven de voorkeur aan het gebruik van het woord „vordering” boven het woord „vorderingsgraad”, hetwelk men soms tegenkomt, aangezien dit laatste woord de verwachting wekt, dat de getalwaarde niet grooter dan 1 kan worden.

$$(11) \quad U = f(S, V, n_1, n_2, \dots) \quad (\text{alg. voor 1 phase})$$

Men leidt hieruit af:

$$(12) \quad TdS = dU + p dV - \sum \mu_i dn_i \quad (\text{alg. voor 1 phase})$$

waarin:

$$\mu_i = \left(\frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{S, V, n_j} \quad \text{enz.}$$

Aangezien alle in verg. (12) voorkomende grootheden toestandsgröotheden zijn, is de geldigheid van deze vergelijking niet beperkt tot reversibele toestandsveranderingen, maar strekt zij zich evenzeer tot irreversibele uit.

Men kan bewezen vinden, dat voor ieder proces hetwelk in de richting van het evenwicht verloopt:

$$(13) \quad TdS > dU + p dV \quad (\text{afloop naar het evenwicht toe, zowel rev. als irreversibel}).$$

$$(14) \quad -\sum \mu_i dn_i > 0 \quad (\text{afloop naar het evenwicht toe}).$$

Hierin ligt tevens besloten, dat bij constante S en V spontaan aflopende processen (vanzelfsprekend slechts mogelijk in systemen die niet reeds volledig door de 2 variabelen S en V gekarakteriseerd zijn) slechts zóó kunnen plaats vinden, dat de U daalt.

Wanneer de coëfficiënten ν_i uit de reactievergelijking positief worden gerekend voor een bestanddeel dat bij voortschrijding van de reactie in de richting van spontanen afloop gevormd wordt, dan is:

$$(15) \quad dn_i = \nu_i d\lambda$$

In het algemeen is dus:

$$(16) \quad -\sum \mu_i dn_i = -\sum \mu_i \nu_i \cdot d\lambda$$

Men noemt de grootheid $-\sum \mu_i \nu_i$, die identiek is met den vroeger gedefinieerden arbeidscoëfficiënt $-K$, de affiniteit. Zij is bij definitie gelijk aan het verschil van de sommen der chemische potentialen van de molecuulsoorten die volgens de reactievergelijking verdwijnen en ontstaan en derhalve uit hoofde van vergelijking (13) steeds > 0 . In het evenwicht is de affiniteit gelijk aan 0.

Voor spontaan verlopende reacties is $d\lambda > 0$ en derhalve:

$$(17) \quad -K d\lambda > 0 \quad (\text{afloop naar het evenwicht toe}).$$

Dwingen wij dezelfde reactie door toevoer van energie (bijv. elektrische) voort te schrijven in een richting tegengesteld aan die waarin spontane afloop zou plaats vinden, dan is $d\lambda < 0$ en derhalve:

$$(18) \quad -K d\lambda < 0 \quad (\text{afloop van het evenwicht weg}).$$

In een dergelijk geval geldt dus:

$$TdS < dU + p dV.$$

Beschouwt men een reactie-evenwicht, dat van beide zijden benaderd kan worden, dan moet λ bij den hier gevolgden gedachtengang steeds naar het evenwicht toe geteld worden, d.i. aan weerszijden van het evenwicht in tegengestelde richting. Deze opzet wordt gevolgd door Ulich⁷⁾, Rutgers⁶⁾, daarentegen telt λ steeds in dezelfde richting en laat dan bij de evenwichtssamenstelling de affiniteit van teken veranderen.

⁷⁾ H. Ulich, Chemische Thermodynamik. 1930, blz. 93 e.v.

Par. 4. Slotbeschouwing.

Resumeerend kunnen wij zeggen, dat het al of niet aan elkaar gelijk zijn van TdS enerzijds en $dU + pdV$ anderzijds niet bepaald wordt door het al niet omkeerbaar zijn der beschouwde toestandsverandering, maar alléén door de vraag of men al dan niet méér parameters dan U en V dient in te voeren om den toestand van het systeem te beschrijven.

Voor chemische reacties is dit laatste afhankelijk van de omstandigheden. Beschouwen wij ter toelichting de evenwichten in vloeibaar water. Aangezien het tot dusver niet mogelijk was vast te stellen welk percentage zich in de gepolymeriseerde vormen H_4O_2 e.d. bevindt en bij verandering van U en V het nieuwe evenwicht zich klaarblijkelijk snel instelt, behoeft men hier geen nieuwen parameter in te voeren. Ofschoon men bij meer kennis van zaken U zou kunnen beschrijven als functie van T , V en de samenstelling, stelt men thans $U = f(T, V)$. Het behoeft dan echter niet te verbazen, dat de functie afwijkt van hetgeen men bij andere vloeistoffen, die niet associeeren, gewend is.

Men hoede zich er voor om onnadenkend betrekkingen als verg. (12), die afgeleid zijn voor één enkele phase, toe te passen op een uit verschillende fasen bestaand systeem. Zoo geldt bijv. volgens verg. (12) voor één systeem dat uit één phase bestaat de uitspraak, dat bij constante U , V en molentallen de entropie niet kan veranderen. Deze uitspraak is slechts dan ook van toepassing op systemen die uit meer dan één phase bestaan, wanneer in alle fasen de waarden van druk, temperatuur en de chemische potentialen der desbetreffende componenten gelijk zijn. Wordt aan dezen eisch niet voldaan, d.w.z. is er geen evenwicht, dan zal bij constante totaalwaarden van U , V en molentallen nog wel degelijk entropietoename optreden.

De bij verschillende auteurs aangetroffen geheel onjuiste meening, dat $TdS > \text{resp.} = dU + pdV$ voor irreversibele resp. reversibele processen dankt de groote levensvatbaarheid wellicht daaraan, dat of $TdS > \text{resp.} = dQ$ wel er van afhangt of het een irreversibel dan wel reversibel proces betreft, en dat men ten onrechte dQ met $dU + pdV$ vereenzelvigt.

Het uitmaken, in welken zin verschillende van de in de inleiding geciteerde uitzettingen over de geldigheid van de beschouwde betrekking aanvulling resp. rectificatie behoeven, meenen wij aan den lezer te mogen overlaten. Men zal trouwens in het algemeen opmerken, dat er veel thermodynamische leerboeken bestaan waarin de formuleeringen wellicht goed bedoeld, maar niet voldoende scherp zijn.

's-Gravenhage, April 1943.

CHEMISCHE KRINGEN.

Amsterdamsche Chemische Kring. Van de eerste bijeenkomsten in het komende winterseizoen zijn voorloopig de volgende data vastgesteld. Vrijdag 28 September, Vrijdag 19 October, Vrijdag 16 November (gemeenschappelijk met de eerste Afdeling van het Genootschap ter Bevordering van Natuur-, Genees- en Heelkunde) en Maandag 10 December 1945. Leden, die sedert September 1944 zijn verhuisd, wordt verzocht daarvan mededeeling te doen aan den secretaris: Leeuwarderweg 23, Amsterdam-N.

Gooische Chemische Kring. Op 15 Augustus j.l. sprak voor den Kring Dr. Ir. A. Slooff over „De kwalitatieve elementaire analyse door hydreering”.

Daar het vooreerst niet mogelijk zal zijn sprekers uit te nodigen welke buiten het Gooi wonen, wordt den leden dringend verzocht zich als spreker bij den secretaris, Dr. M. G. J. Beets, Hermelijnlaan 21, Hilversum, op te geven.

Leden die hun contributie over 1944 nog niet/hebben voldaan, wordt verzocht ten spoedigste f 3.— op girorekening 444136 van den penningmeester te storten. T.a.v. de contributie zal ter vergadering een voorstel worden gedaan.

Het ligt in de bedoeling om in de toekomst den duur der voordrachten gedeeltelijk zoo te kiezen, dat een deel van den avond beschikbaar blijft voor conversatie.

PERSONALIA.

Ir. J. G. Smitt †. Op 8 Maart is op 34-jarigen leeftijd gevallen Ir. J. G. Smitt, scheikundige bij de Bataafsche Petroleum Maatschappij.

Met ingang van 20 Augustus 1945 is benoemd tot bedrijfs-leider bij de firma Toussaint & Co. te 's-Gravenhage, Ir. H. Scheen te Rotterdam.

Sinds 1 Juli 1945 is Dr. A. J. Bröns werkzaam als scheikundige bij de N.V. Exportslachterij Udemate te Eext.

Organisatie van het onderzoek voor de landbouw-nijverheid.

Op 1 November 1943 werden, als nieuwe onderdeelen van de groote T.N.O.-organisatie, opgericht de Landbouworganisatie T.N.O. en de Landbouw-Nijverheidsorganisatie T.N.O.

Men oordeelde het wenschelijk om het onderzoek voor de typische landbouwproducten-verwerkende industrieën niet bij de Nijverheidsorganisatie T.N.O. onder te brengen, maar dit in een afzonderlijke Landbouw-Nijverheidsorganisatie T.N.O. te vereenigen; teneinde den band met het onderzoek voor den landbouw zelve zoo goed mogelijk te verzekeren, werd de voorzitter der Landbouworganisatie T.N.O. tevens tot voorzitter der Landbouw-Nijverheidsorganisatie T.N.O. benoemd. Met ingang van 1 December 1943 werden beide functies aanvaard door Prof. Dr. O. de Vries, Hoofddirecteur van het Rijkslandbouwproefstation en Bodemkundig Instituut te Groningen en Directeur van het Bedrijfslaboratorium voor Grondonderzoek te Groningen.

Als eerste instelling, die in dit verband overging, werd het Bedrijfslaboratorium voor Grondonderzoek met ingang van 1 Januari 1944 in beheer en exploitatie aan de Landbouworganisatie T.N.O. overgedragen; de werkzaamheden worden op denzelfden voet voortgezet en zullen, zoodra de na-oorlogse moeilijkheden geweken zijn, naar behoefte uitgebreid worden. De band met T.N.O. geeft aan deze, voor den landbouw reeds zoo onmisbaar geworden instelling een zeer gewenschten rugsteun, die aan verdere uitbreiding zeker ten goede zal komen. De zeer enge samenwerking met het Rijkslandbouwproefstation en Bodemkundig Instituut bleef ten volle gehandhaafd en werd verder bevestigd doordat, bij besluit van den Secretaris-Generaal van het Departement van Landbouw en Visscherij van 8 Januari 1945, No. 7726, het Rijkslandbouwproefstation en Bodemkundig Instituut met ingang van 1 Maart 1945 in beheer werden overgedragen aan de Landbouworganisatie T.N.O.

Met ingang van denzelfden datum werd aan den Hoofddirecteur Prof. Dr. O. de Vries eervol ontslag als zoodanig verleend. Prof. de Vries was reeds in Juli 1944 metterwoon naar den Haag vertrokken om zich beter aan zijn nieuwen werkkring te kunnen wijden.

Drs. P. Bruin werd belast met de waarneming van het Hoofddirecteurschap van het Landbouwproefstation en Bodemkundig Instituut T.N.O.; Ir. F. J. A. Dechering werd benoemd tot Directeur van het Bedrijfslaboratorium voor Grondonderzoek.

De Technische Afdeling van de Organisatie voor Toegepast Natuurwetenschappelijk Onderzoek (T.A.T.N.O.), die in Augustus 1940 werd opgericht, heeft haar werkzaamheden geëindigd en wordt met ingang van 1 October a.s. opgeheven.

ONTVANGEN BOEKEN¹⁾.

A. Boeken ter bespreking.

W. Langenbeck, Lehrbuch der organischen Chemie, 5. Aufl. Th. Steinkopff, Dresden und Leipzig, 1944, XVI + 537 pp., 5. Abb., 16 × 24 cm, geb. RM. 15.—

F. Lauersen, Die Speisekartoffel. Die wissenschaftliche Grundlagen ihrer rationellen Verwendung in der Grossküche. Wehrmacht-Verpflegung Band 3. Th. Steinkopff, Dresden und Leipzig, 1944, XII + 183 pp., 26 Abb., geb. RM. 9.—

Hulpverlening aan door oorlogsmolest getroffen laboratoria.

Op den oproep in het Chemisch Weekblad van 4 Augustus j.l. hebben ons van eenige kanten aanbiedingen van eenige der gevraagde artikelen bereikt. Deze zijn aan het desbetreffende laboratorium doorgegeven.

Een ander laboratorium, gevestigd in een der zwaar geteisterde plaatsen, is blijkens het bericht der Directie practisch geheel leeggestolen. Hier is dus aan veel gebrek. Het meest dringend verlegen is dit laboratorium om:

- een analytische balans,
- een gewichtendoos,
- een droogstoof,
- een electricische roerder,
- een vacuum pomp,
- trechters, mortieren, Büchner trechters, porc. schalen, maatcylinders in verschillende maten,

terwijl als voornaamste verdere artikelen behoefte bestaat aan: grambalansen, gewichtenblokken, microscoop, refractometer, ionometer met toebehooren, centrifuge, blaasvlambrander, electricische kookplaten, manometers, Kipp'sche apparaten, schudzeef, stopwatch, kurkeboren, thermometers, areometers, buretten, waterbaden, volt- en ampère-meters, accu's en gelijkrichters.

Wie kan helpen?

* * *

De directeur van het Landbouwscheikundig Laboratorium der Landbouwhoogeschool te Wageningen, welk laboratorium geheel vernield is door oorlogsgeweld, vraagt welk van de intact zijnde laboratoria kan helpen met:

1. alle mogelijke eenvoudige gereedschap als hamer, tangen, boren, vijlen, beitels, schraapmesses, enz. Men heeft wellicht ergens niet meer of weinig gebruikte exemplaren; ook die met mankementen zijn welkom. Het laboratorium kan er misschien nog iets van maken.
2. alle mogelijke boeken op landbouwscheikundig gebied. Van de studenten in Wageningen zijn ook veel boeken verdwenen of vernietigd.
3. ter leen: een schrijfmachine, een rekenliniaal van 50 cm of een rekenrol.

Wie kan helpen stelle zich in verbinding met Prof. Ir. J. Hudig, tijd. adres: Emmaplein 10, Amsterdam-Z.

Vervanging van door oorlogsmolest verloren gegane boeken.

Naar aanleiding van den oproep in het Chemisch Weekblad van 4 Augustus j.l. ontvingen wij een opgave van boeken, die ter beschikking gesteld konden worden, terwijl van verschillende leden, die door oorlogsgeweld al hunne boeken verloren, vragen om bepaalde boeken in kwamen.

Gevraagde boeken:

König, Chemie d. Nahrungs- und Genussmittel, deel II en Nachtrag Band I B.
Tschirch, Handb. d. Pharmacognosie, dl. I, 2 en II, 1.
Annual Rev. Biochem. dl. I, II en IV.
Lunge-Berl, Chem. Techn. Unters. Meth.
Treadwell, Qualitative Analyse (of gelijkwaardig boek).
Karrer, Org. chem.
Mellor, Anorg. Chem.
Treadwell, I en II.
Van Meurs, Leerboek anorg. chem.

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.

Stoffhütte (auch: Werkstoffe), 3e Aufl., Verlag Ernst & Sohn.
Stock, Taschenbuch Farben- und Lackindustrie.
Hessels, Polydispersiteit van Latex (diss.)
Karrer, Lehrb. d. organ. Chem.
Hückel, Theor. Grundlagen d. organ. Chem.
Berntsen, Org. Chem.
Abderhalden, Lehrb. d. physiol. Chem.
Hammarsten, Lehrb. d. physiol. Chem.
Edlbacher, Lehrb. d. physiol. Chem.
Freund, Kolorimetrischen Messmeth.
Grimsehl, Lehrb. d. Physik.
Westphal, Physik.
Greiling, Die Chemie erobert die Welt.
Graupner, Elixire der Lebens.
Kohlrausch, Lehrb. d. prakt. Physik.
Möhlau-Bucherer, Farbenchemie.
Bavink, Ergebn. und Probleme d. Naturwissenschaften.
Einstein, Mein Weltbild.
Pummerer, Übersichtstafeln d. organ. Chem.
Ostwald, Die Welt d. vernachlässigten Dimensionen.
Haurowitz, Biochemie.
Lehmann, Flüssige Kristalle.
Schmidt, Industrielle Chemie.
Ostwald, Praktikum d. Kolloidchemie.
Schmieder, Geschichte d. Alchemie.
Rein, Lehrb. d. Physiologie d. Menschen.
Hesse, Die Rausch- und Genussgifte.
Rheinholdt, Chemische Unterrichtsversuche.
Planck, Wege zum physikalischen Erkenntnis.
A. Grün, Analyse d. Fette u. Wachse.
Hefters Schönfeld, Seifen u. Seifenartige Stoffe 1943.
Hodgman, Handbook of chemistry and physics.
W. Schrauth, Handb. d. Seifenfabrikation.
Ubbelohde und Goldschmidt, Handb. d. Oele u. Fette.
Ullman, Enzyklopedie der tech. Chemie.

Wij verzoeken onze leden hun boekenkast na te zien of zij een of meer dezer boeken zouden kunnen afstaan.

Indien er voor een boek meer dan één liefhebber is, zal dit toegewezen worden aan dengene, die uit hoofde van zijn werkring geacht mag worden het meeste behoefte er aan te hebben. In twijfelgevallen zullen wij het lot laten beslissen.

CORRESPONDENTIE, ENZ.

De Redactie doet hierbij een beroep op de leden haar van vermeldenswaardige gebeurtenissen zooals aanvaarding van een nieuwe positie, slagen voor examens, enz. op de hoogte te stellen. Door de huidige omstandigheden komt het vaak voor, dat deze veranderingen, de leden betreffende, door de beperkte berichtgeving der dagbladen aan de Redactie onbekend blijven en daardoor geen plaats krijgen in de rubriek „Personalia”.

Chemisch Weekblad.

Wij verzoeken onzen leden, indien zij de exemplaren van het Weekblad van den afgelopen jaargang niet bewaren, deze aan het Redactie bureau te doen toekomen, ten einde ons hierdoor in staat te stellen verloren geraakte exemplaren van leden die hun jaargang compleet wenschen te behouden te vervangen. Hetzelfde verzoek geldt voor het Recueil en de verslagen van symposia, benevens voor de deeltjes II, IIIA en IIIB van het Chemisch Jaarboekje.

VRAAG EN AANBOD.

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

Correspondentie wordt over deze rubriek niet gevoerd: de Redactie, Amsteldijk 87, Amsterdam-Z., zendt alleen brieven door, waarvoor men porto insluit.

Ter overname gevraagd:

J. W. Bakker, Tautomerism.
Actentasch.
Loupe (10 ×).
P. Karrer, Organische Chemie.
Michaëlis, Einf. i. d. Mathematik.

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