

CHEMISCH WEEKBLAD

ORGAAN VAN DE KONINKLIJKE NEDERLANDSE CHEMISCHE VERENIGING

INHOUD

	Bladz.		Bladz.
Verhandelingen, Overzichten, Verslagen.	517	Verenigingsnieuws	530
Ir. B. H. van Ruyven, Iets over ionenhydratatie, zijn geschiedenis, bepaling en betekenis.		Mededelingen van het Secretariaat. — Chemisch Jaarboekje deel I, Personalialia. — Contributies.	
Drs. P. J. Gellings, Hydratatiegetallen van ionen.		Mededelingen van verwante Verenigingen.	530
Boekbesprekingen.	528	Mededelingen van verschillende aard	530
Allerlei nieuws op chemisch en aanverwant gebied.	529	Vraag en Aanbod.	532
Korte Economische berichten.	529	Aangeboden betrekkingen.	532
Personalialia.	529	Gevraagde betrekkingen.	532
		Agenda van vergaderingen	532

Verhandelingen, Overzichten, Verslagen

Iets over ionenhydratatie, zijn geschiedenis, bepaling en betekenis

door B. H. van Ruyven

541.132[542.934]

Dit artikel loopt over waterige electrolytoplossingen van enige 1—1 en van enkele 1—2 electrolyten.

Het is reeds lang bekend, dat de hierin voorkomende ionen in de regel aan water gebonden zijn. Zij zijn gehydrateerd.

Toen de ionenhydratatie in beginsel was aanvaard, kwamen allerlei vragen op. Het artikel geeft op beknopte wijze verschillende van die vragen aan en tekent het trage tempo, waarin de antwoorden daarop, langs experimentele weg, zijn gevonden, met de moeilijkheden, welke hierbij moesten worden overwonnen.

Vooraf bij het systematisch doordringen in het terrein der sterke electrolytoplossingen van hogere concentratie moet met de ionenhydratatie rekening worden gehouden. De hydratatie-theorie geeft een weg aan, welke het inzicht in het wezen van deze oplossingen kan vergroten.

Op theoretisch gebied zijn reeds belangrijke conclusies aan die theorie ontleend.

1. Inleiding.

Zoals bekend heeft Arrhenius een hypothese ontwikkeld betreffende oplossingen van zuren, basen en zouten in water, waardoor werd verklaard dat deze als elektrische geleiders kunnen optreden en tegelijkertijd afwijkingen, door van 't Hoff gevonden bij de waterige oplossingen dier stoffen bij vriespuntsverlagingen enz. werden opgehelderd.

Arrhenius acht een deel van de moleculen dier stoffen in oplossing in ionen gesplitst, zodat in de oplossing een ionisatiegraad optreedt, toenemende bij temperatuursverhoging en zo gedefinieerd, dat de waarde er van is gelegen tussen nul en één.

Hij kent aan de electrisch geladen ionen de rol toe van volkomen zelfstandige deeltjes, die de vriespuntsdaling, kookpuntsverhoging en osmotische druk op gelijke wijze beïnvloeden als de moleculen van een opgeloste niet-electrolyt. Heeft men c grammol. van

een zout bijv. tot 1 l opgelost en noemt men de ionisatiegraad α dan neemt voor de electrolyt-oplossingen de wet op de massawerking de gedaante aan

$$\alpha^2 \cdot c / (1 - \alpha) = K$$

waarin K een constante voorstelt.

Op ervaringsgronden werden de opvattingen van Arrhenius bestreden. De bezwaren kunnen als volgt worden saamgevat:

1e. Het bovenstaande verband, nauw samenhangend met de verdunningswet van Ostwald, bleek slechts door te gaan bij verdunde electrolyten en dan nog slechts bij zwakke. (De verdunningswet van Ostwald geeft het verband $\alpha^2 / V \cdot (1 - \alpha) = K$, waarin V = aantal liters waarin 1 grammol. van de stof voorkomt; $1/V$ is dus $= c$).

2e. Men vond een andere ionisatiegraad wanneer men deze bijv. berekende uit het geleidingsvermogen

(waarvoor *Arrhenius* een formulering had gegeven) of uit de vriespuntsdaling.

3e. Men vond afwijkingen van de verandering van de oplosbaarheid van zouten bij toevoeging van zouten, al of niet met een gelijknamig ion.

Bjerrum en zijn school hebben zich vooral voor een verklaring van deze bezwaren tegen *Arrhenius'* voorstelling geïnteresseerd.

Verschillende physici, waaronder in de eerste plaats *Milner*, *Debye* en *Hückel* genoemd moeten worden, ontwikkelden ernstige bezwaren tegen de opvatting van *Arrhenius*, dat de ionen zich als onafhankelijke deeltjes zouden gedragen en dat met de tussen de ionen werkende krachten door hem geen rekening werd gehouden.

Zij hebben, met andere auteurs, beschouwingen geleverd waarbij met deze krachten, onder wegdiening van het water als oplosmiddel, zo volledig mogelijk rekening werd gehouden en de grondslagen werden gelegd voor de „moderne theorie der electrolytoplossingen”.

Oorspronkelijk heeft men hierbij aan een soort van amendering van de voorstellingen van *Arrhenius* gedacht.

Zo schreef *Debye*:

Die moderne Elektrolytheorie nimmt keine Oppositionsstellung ein gegenüber den von *Arrhenius* geschaffenen Vorstellungen. Sie versucht nur eine letzte unentbehrliche Vervollständigung hinzu zu fügen, welche die Anomalien beseitigen soll ¹⁾.

Al spoedig bleek dat het gebied waar het voor de moderne electrolyttheorie mogelijk is tot praktische resultaten te komen, zeer beperkt is.

Zo schreef *Falkenhagen*:

Wir wenden uns jetzt speziell der *Debyesche* Theorie an und achten zunächst ausdrücklich nur auf sehr verdünnte Lösungen, da es der Theorie schwer wird in das Gebiet der konzentrierteren Lösungen vor zu dringen ²⁾.

Fast das gesamte Zahlenmaterial über Löslichkeitsbeeinflussung führt zu dem Schluss, dass die *Debye-Hückelsche* Theorie ein zutreffendes Grenzgesetz für sehr hohe Verdünnungen liefert ³⁾.

Schon bei ziemlich niedrigen Konzentrationen (für 1—1 wertige Salze in Wasser unterhalb $n = 0.005$) beginnen die Abweichungen von den theoretischen Grundgesetzen merkbar zu werden ⁴⁾.

De beperkte toepasbaarheid wordt thans nog aanvaard.

Ketelaar schreef in zijn „Grenzen van het geldigheidsgebied van de theorie van *Debye-Hückel* en pogingen tot uitbreiding daarvan” ⁵⁾:

De concentraties, waarbij de theorie van *Debye-Hückel* geacht kan worden het gedrag van zoutoplossingen nog enigermate weer te geven, liggen (aldus) ver beneden de concentraties waarbij meestal in de scheikunde, bijv. bij de kwalitatieve analyse en in de praeparatieve chemie wordt gewerkt.

Bjerrum en zijn school hebben argumenten bijeengebracht, die leidden tot het aanvaarden van volledige ionisatie van sterke electrolyten, ook in geconcentreerde oplossingen.

Hierbij heeft de moderne electrolyttheorie zich aangesloten. Dit zeer ingrijpende amendement op de hypothese van *Arrhenius* heeft weer bestrijders gevonden. Thans wordt de opvatting van *Bjerrum* nog door velen gehuldigd, maar de verdediging is wel eens sober.

Zo vindt men in *Holleman*: ⁶⁾

Voor sterke electrolyten neemt men tegenwoordig een andere hypothese aan, namelijk dat sterke electrolyten volledig in ionen zijn gesplitst. Aangezien er dan geen moleculen van de electrolyt meer zijn, kan er ook geen evenwicht tussen hen en de ionen optreden en dus ook geen dissociatieconstante. Hiermede is het tweede tegen de theorie van *Arrhenius* aangevoerde bezwaar (het niet doorgaan van de verdunningswet van Ostwald bij sterke electrolyten) reeds ontgaan.

Voor ons onderwerp is van belang dat *Bjerrum* ter verklaring van enige waarnemingen in verband staande met zijn opvattingen, ook ionenhydratie aanvaardt, wisselend met de concentratie en dat de moderne electrolyttheorie zich hierbij heeft aangesloten.

I. Beknopt overzicht van de ontwikkeling van de theorie der ionenhydratie.

Men heeft reeds getracht de afwijkingen door *Van 't Hoff* bij waterige electrolytoplossingen gevonden, door hydratie te verklaren. De mogelijkheid hiervan is ook sterk ontkend.

Die Annahme einer Wechselwirkung zwischen Lösungsmittel und Gelöstem als Grund der Ungültigkeit der *van 't Hoff'schen* Sätze ist gelegentlich (*Z. physik. Chem.* 41, 260 (1902)) als „Irrtum” bezeichnet worden ⁷⁾.

Ook de afwijking van de wet op de massawerking heeft men getracht door ionenhydratie te verklaren.

A. Roth (*Z. physik. Chem.* 79, 599 (1912)) versuchte die Abweichungen vom Massenwirkungsgesetz durch Mitberücksichtigung der Ionenhydratation zum Verschwinden zu bringen. Jedoch sind die Solvationsverhältnisse heute noch nicht geklärt, so dass von einer quantitativen Deutung der Anomalien keine Rede sein kann ⁸⁾.

Während nun die chemischen Deutungsversuche an der Gültigkeit des Massenwirkungsgesetzes auch für die Ionenlösungen fest halten, ziehen die physikalischen Erklärungen diese für Ionenlösungen in Zweifel ⁸⁾.

Van Laar ⁹⁾ kwam er toe ionenhydratie te aanvaarden in verband met beschouwingen aangaande de beweeglijkheid der ionen.

Man kann sich des Gedankens nicht entwehren, dass die Ionen nicht als solche wandern. Denn alsdann wäre es unbegreiflich dass z.B. K, Rb und Cs, welche so verschiedene Massen besitzen, mit nahezu gleichen Geschwindigkeit wandern. Und dass das Cl-ion z.B., welches ein mehr als $35 \times$ grössere Masse hat als das H-ion, dennoch eine nur $5 \times$ geringere Geschwindigkeit bekommt, wenn beide durch die nämliche Kraft in Wasser fortgetrieben werden. Man wird schon durch diese Tatsache zu der Annahme geführt, dass die Ionen hydratisiert sind., d.h. dass sie mit mehr oder weniger Molekeln Wasser verbunden sind welche sie auf ihre Wanderung mitschleppen.

Zoals wij vermeld hebben aanvaardt de moderne electrolyttheorie gehydrateerde ionen. Het oplossen van een electrolyt is niet een eenvoudige dissociatie, maar watermoleculen kunnen zich met de ionen verenigen. Dit proces wordt tegenwoordig ter onderscheiding van andere hydrataties *hydratatie* genoemd (voor een willekeurig oplosmiddel *solvatatie*) en wij zullen verder dus ook het woord *hydratatie* gebruiken.

In principe aanvaard, komen dan tal van vragen op. Is de waterbinding los of hecht? Hoe wijzigt de temperatuur de hydratatie bij gelijke concentratie?

Hoe wijzigt toenemende concentratie de hydratatie bij constante temperatuur? Maar vooral: hoe groot is bij een bepaalde temperatuur en concentratie de ionenhydratatie?

Hierop kan het experiment een antwoord geven. Vooral het benaderen van het hydratatiegetal onder bepaalde omstandigheden heeft velen tot experimenteren en berekeningen gebracht.

Het heeft geen zin alle methodes die hiertoe zijn aangewend de revue te laten passeren. Er is door velen met grote energie aan gewerkt en het aantal verhandelingen is groot. De resultaten liepen echter hopeloos uiteen en de gevonden waarden waren vaak onwaarschijnlijk hoog.

Ziehier enkele voorbeelden van resultaten van Nernst en Bjerrum geldig bij oneindige verdunning.

	H	Cl	K	Na	Li
Nernst	0	20	20	70	150
Bjerrum	8	2	0		

Geen wonder dat Michaelis¹⁰⁾ klaagt:

Die Unsicherheiten der Zahlen sind sehr gross; jede der vielen Methoden gibt andere Werte.

Geen wonder dan ook dat Remy, die op het gebied van de ionenhydratatie mede baanbrekend werk heeft verricht, met voldoening over zijn bevindingen schrijft:

Die von mir gefundenen Werte stimmen mit denen von Washburn überein und trotz der Verschiedenheit der Methoden und trotz der völligen Andersartigkeit der Einflüsse die als ein Wasserüberführung vortauschend in Frage kommen könnte. Darin darf wohl ein neues Beweis erblickt werden für das tatsächlich Vorhandensein einer elektrolytischen Wasserüberführung und damit für die reale Existenz von Wasserhüllen, welche die Ionen in wässriger Lösung umschliessen¹¹⁾.

Wij komen op deze overeenstemmende resultaten aanstonds terug bij de hierbij gevolgde methodes.

Het is Remy, die het verband tussen de ionen en de H₂O-deeltjes ziet als een hydraatvorming:

Es ist nicht wahrscheinlich dass wir es bei den Ionenwasserhüllen im allgemeinen nur mit „fiktieven“ Wasserhüllen zu tun haben. Vielmehr sprechen manche Tatsachen dafür, dass sich in den wässrigen Lösungen in zahlreichen Fällen, wohldefinierte Hydrate bilden¹²⁾.

Hij betreurt dat de door hem gevonden hydratatie-waarden slechts overeenstemmen met die, welke volgens één andere methode worden berekend.

Wichtig wird der Vergleich der sich aus den Wasserüberführungsmessungen ergebenden Wasserhüllen mit den aus osmotischen Daten und aus der Messung von Aktivitätsbeeinflussungen erschlossenen Hydratationsgraden sein. Leider bieten die letztgenannten und andere Methoden zur Ermittlung der Ionenhydratation vorläufig noch recht wenig numerisch einiger-massen zuverlässige Werte da¹³⁾.

Wij zullen in het volgende hoofdstuk deze dan ook niet nader bezien.

2. Bepalingsmethodes van ionenhydrataties en hun resultaten.

Nernst heeft de stoot gegeven aan de „Methode der indifferenten Bezugsubstanz“¹⁴⁾.

Wird zu der Lösung eines Elektrolyten ein indifferenten Stoff in gleichmässiger und bekannter-Konzentration hinzugefügt, so kann man, worauf Verfasser aufmerksam machte, nach erfolgter Elektrolyse aus der Konzentrationsänderung der nicht-elektrolyten einen Wert bestimmen, der nur von der Überführungszahl und der Differenz der Hydratation des Anions und Kations der Elektrolyten abhängt.

Omstreeks 1900 zijn Nernst en enige zijner leerlingen reeds met proefnemingen begonnen.

Later hebben Buchböck¹⁵⁾, Washburn¹⁶⁾ en Remy¹⁷⁾ volgens deze methode gewerkt.

Buchböck onderzocht HCl-oplossingen met manniet, C₆H₈(OH)₆ en resorcinol, 1.3 C₆H₄(OH)₂ als neutrale stof, terwijl hij het hydratatiegetal voor

het waterstof-ion op één stelde. Ziehier zijn resultaten:

Grammol. HCl op 1000 g water	Gevonden met	
	Manniet	Resorcinol
1.0	Hydratatiegetal Cl-ion 3.6	—
2.47	„ „ 3.3	—
1.112	„ „ —	3.6
3.09	„ „ —	3.3

Hij kwam voor oneindige verdunning op 3.8, wat tot 4 werd afgerond.

Washburn werkte met normaaloplossingen van KCl; NaCl en LiCl en gebruikte als niet electrolyt raffinose (eerst saccharose dat echter minder vol-deed). Van een onderzoek van HCl-oplossingen slo-ten zijn resultaten aan bij die van Buchböck.

Uitgaande van een hydratatie van het Cl'-ion gelijk 4 vond hij voor het H'-ion 1.02; voor het K'-ion 5.4; voor het Na'-ion 8.4 en voor het Li'-ion 13.9.

Remy liet zijn Beiträge zum Hydratproblem I nog het zelfde jaar volgen door II¹⁸⁾. Hij acht het beter zo, mogelijk geen indifferente stof aan de electrolyt-oplossing toe te voegen en past nu toe, wat hij noemt de „Methode der mechanischen Mittelpunktfixie-rung“. Hij geeft een tekening van het gebruikte apparaat. Met behulp van gelatine wordt het midden-gedeelte van de electrolyt-oplossing vastgelegd op een wijze, die een geringe overdruk kan weerstaan, zodat het bij de electrolyse verplaatste water volumetrisch bepaald kan worden.

Hij heeft volgens deze methode ook voor het eerst met Ba- en Ca-verbindingen gewerkt (normaal op-lossingen). Hij geeft de resultaten van relatieve hy-drataties door hem gevonden voor de ionen K'; Na' en Li' met oplossingen van 0.5 N en vergelijkt die met de resultaten van Washburn, beide uitgaande van een hydratatie 4 van het chloor-ion en verheugt zich, zoals wij reeds opmerkten, in de aansluiting der gevonden waarden.

Later heeft Remy de gelatinelaag vervangen door een schot van perkamentpapier, omdat gelatine voor verschillende stoffen geen geschikte wand opleverde. Hij spreekt dan van de „Diaphragmenmethode“¹⁹⁾.

In samenwerking met Reisener heeft hij een weg gevonden volgens deze methode voor het Cl'-ion de absolute waarde te vinden in plaats van een rela-tieve²⁰⁾.

Zij vonden hiervoor 2.95; 2.83; 2.76; 3.20; gemid-deld 2.94 en stelden het hydratatiegetal voor het chloor-ion op drie.

Hierop voortbouwend vond Remy bij normaalop-lossingen van zuren en zouten de volgende hydra-taties:

H'- ion	1	Mg''-ion	13.3	Cl'-ion	3
Li' „	12.6	Ca'' „	10.0	Br' „	2.2
Na' „	8.4	Sr'' „	8.3	I' „	3.7
NH ₄ ' „	4.4	Ba'' „	4.1		
K' „	4.0				

Deze hydratatiewaarden worden thans wel alge-meen aanvaard en, waar nodig, gebruikt.

In 1937 verscheen een bijdrage tot de ionenhydra-tatie van de schrijver van dit artikel²¹⁾.

Hij wil trachten langs empirische weg door te dringen in het terrein van enkele geconcentreerde 1-1 electrolyten.

Grenswetten zijn hiertoe ongeschikt. Zo komt hij tot de wet van *Raoult*, verband houdend met de dampspanningen van oplossingen, bruikbaar bij uiteenlopende concentraties en temperaturen.

Dit lijkt, zacht uitgedrukt, vreemd, omdat deze wet geldt voor ideale oplossingen, terwijl hij electrolytoplossingen op het oog heeft. Hij heeft echter geen andere keus dan te zien tot welke resultaten men komen kan, zonder speciaal rekening te houden met de tussen de ionen werkende krachten.

Nu werd aanvankelijk, bij de theoretische opzet aangaande de werking der ionen op elkaar, het water weggedacht. Men werkte met de naakte ionen van *Arrhenius*. Later werd algemeen ionenhydratatie aanvaard. Gehydrateerde ionen zullen zich zeker, ook ten opzichte van elkaar, anders gedragen dan naakte.

En het water is er en behoeft toch niet zonder betekenis te zijn.

Van Laar heeft tegen het wegdenken er van bezwaren.

Gezien het bijna zekere feit dat de watermoleculen wel een *afschermende werking* zullen uitoefenen, zoodat er van de resulterende, op dien afstand toch reeds geringe elektrische energie der ionen wel aardig wat zal weggaan²²⁾.

Neem nu eens aan dat de werking der ionen op elkaar onder deze invloeden zich zodanig wijzigt, dat de ionen toch als zelfstandige deeltjes de dampspanning kunnen beïnvloeden. Dan is het toepassen van de wet van *Raoult* niet meer zo vreemd, maar wordt speculatief.

De invloed, die de hydratatie der ionen heeft op de werking der ionen op elkaar is inderdaad zeer belangrijk bevonden en later gepubliceerd door *van Arkel*²³⁾.

Hij wil nu trachten na te gaan tot welke resultaten de combinatie van *Raoult* met de voorstelling van *Arrhenius* leidt, aangevuld met het optreden van ionenhydratatie:

Het werken met dampspanningen heeft het voordeel dat de electrolytoplossing als zodanig wordt aangewend; zonder gelijkstroom (electrolyse als bij *Remy*) zonder wisselstroom (als bij de bepaling van het geleidingsvermogen).

Nadeel is dat bij geringe concentraties de dampspanningsverlagingen klein zijn en niet gemakkelijk nauwkeurig te bepalen. Bij geconcentreerde oplossingen geldt dit bezwaar in mindere mate. Nu worden in hoofdzaak gegevens verwerkt van *Tammann*²⁴⁾, die van honderden electrolytoplossingen van 0.5 tot 10 grammol. op 1000 g water de dampspanningsverlagingen bepaalde bij 100° C, die in het algemeen zó groot zijn, dat kleine waarnemingsfouten geringe invloed hebben.

Deze methode van concentratiebepaling, als „weight-normal concentration” aangegeven met N_w , werd vroeger vrij algemeen toegepast.

In 1910 werd het werken met N_w door *Sackur* nog aanbevolen:

Die Herstellung gewichtsnormaler Lösungen, deren Konzentration durch Temperaturänderung und thermische Ausdehnung nicht beeinflusst wird, ist in vielen Fällen experimental einfacher; daher ist auch die Konzentrationsrechnung nach *Raoult* den meisten neueren Arbeiten zugrunde gelegt²⁵⁾.

Sackur wijst op een bezwaar van de methode:

Sie schliesst die Möglichkeit einer kinetischen Erklärung völlig aus, so lange nicht eine Beziehung zwischen dem Molverhältnis und dem Volumen das die gesamtheit der Molekeln einnimmt, gegeben ist²⁶⁾.

Toch wordt in het in 21) vermelde artikel steeds met gravinormaliteiten gewerkt, teneinde de auto-concentratie, die optreedt bij hydratatie der ionen, gemakkelijk in rekening te kunnen brengen.

Hierdoor toch wordt de hoeveelheid oplosmiddel (de hoeveelheid „vrij water”) verminderd en de dampspanningsverlaging, vriespuntsverlaging, enz. zullen een wijziging ondergaan, zowel afhankelijk van de N_w als van de grootte der ionenhydratatie. Er moet, ter onderlinge vergelijking van resultaten bij verschillende N_w 's van dezelfde electrolyt dus steeds een herleiding plaats hebben op dezelfde hoeveelheid vrij water. Kiest men hiervoor 1000 g dan voert de herleiding eenvoudig tot de gravinormaliteit waarbij het resultaat past, dat van het oorspronkelijke wordt onderscheiden door N_w^* .

Stel men heeft p grammol. van een electrolyt in 1000 g water opgelost. Dan is $N_w = p$.

Stel men vindt als ionisatiegraad α , terwijl de ionen q gram water hebben vastgelegd. Dan is er 1000—q gram „vrij water” als oplosmiddel in plaats van de 1000 g water waarvan werd uitgegaan en de ionisatiegraad α behoorde bij $N_w^* = p \cdot 1000 / (1000 - q)$.

De wet van *Raoult* luidt $(S - S_1) / S = c_1 / (C + c_1)$ waarin C = een aantal grammol. oplosmiddel; c_1 een aantal grammol. opgeloste stof in ideale oplossing. S = de dampspanning van het oplosmiddel, S_1 die van de oplossing bij dezelfde temperatuur.

Eenvoudiger bij bewerkingen luidt de hieruit afgeleide vorm $(C + c_1)S_1 = C \times S = K$ (onstant).

Wanneer van een binaire electrolyt c_1 grammol. zijn opgelost in C grammol. water, geeft de combinatie *Raoult* en *Arrhenius*

$$\{C + c_1(1 + \alpha_p)\} \times S_2 = C \times S$$

als α_p = de α gevonden met behulp van de vapour-pressure en S_2 = de dampspanning van de electrolytoplossing.

Hieruit volgt $\alpha_p = \{C(S - S_2) - c_1 S_2\} / c_1 S_2$.

Bij 100° C (de temperatuur van *Tammann*'s waarnemingen) is S = 760 mm; 760— S_2 is door hem bepaald en S_2 is dus bekend. Neemt men voor C = 1000 g H₂O dan is $c_1 = N_w$. Voor C = 1000 grammol. H₂O is dan $c_1 = 18 N_w$. De vorm luidt dan

$$\alpha_p = \{1000(760 - S_2) - 18 N_w S_2\} / 18 N_w S_2$$

Deze vorm is onafhankelijk van het molecuulgewicht van het vloeibare water. Stel dit is 18 y.

Lost men op 1000 g (H₂O)y c_1 grammol. op dan is $N_w = c$
 „ „ „ „ grammol. „ 18 $c_1 y$ „ „ „ „ $c_1 = N_w$
 „ „ „ 18000 y g H₂O „ „ „ „ „ $c_1 = N_w$
 „ „ „ 1000 g H₂O „ „ „ „ „ $c_1 = N_w$

Dus evenals bij 1000 g (H₂O)y.

Raoult-Arrhenius geeft dan $\{C / 18 + N_w(1 + \alpha_p)\} \times S_2 = C \times S / 18$, waaruit voor α_p de gegeven vorm voortvloeit.

Wanneer de twee uit een molecuul 1—1 electrolyt gevormde ionen samen aH₂O deeltjes binden en de ionisatiegraad dan met α_{pa} wordt aangeduid, vindt men voor het verband bij 100° C

$$\alpha_{pa} = \{1000(760 - S_2) - 18 N_w S_2\} / \{18 N_w S_2 + 18 a N_w (760 - S_2)\}$$

Hierin komen als onbekenden voor α_{pa} en a, waarvan α_{pa} kleiner moet zijn dan 1 en moet afnemen bij toenemende N_w .

Met dit verband is het onderzoek begonnen. Wij

geven hiervan alleen enige resultaten. Het toelichten-de cijfermateriaal geeft de publicatie aangegeven in ²¹⁾; een latere publicatie ²⁷⁾ waarvan voor belang-stellenden nog enige afdrukjes beschikbaar zijn is overzichtelijker.

Wij beperken in dit artikel de resultaten tot die van oplossingen van NaNO_3 ; NaCl en LiCl .

Door eerst $a = 0$ te stellen werd nagegaan hoe dan het verloop van α_{no} is (dus bij de naakte ionen van Arrhenius). In alle drie gevallen loopt α_{no} op bij toenemende N_w . Bij LiCl oplossing $N_w = 0.5$ tot $N_w = 10$ van 0.80 tot 4.96. Bij NaCl oplossing van $N_w = 0.5$ tot $N_w = 6$ (bijna verzadigd) van 0.83 tot 1.83. Bij NaNO_3 oplossing van 0.5 tot $N_w = 10$ van 0.57 tot 0.97.

Door bij de laatste oplossingen berekeningen te maken met $a = 1$, $a = 2$ enz., vindt men dat bij $a = 2$ de α_{na} 's bij toenemende N_w beginnen af te nemen. a is dus minimaal = 2. Men kan nu een grafisch ver-band leggen tussen N_w^* en α_{na} voor $N_w = 2$; 3 enz.

Nu worden de α_c 's (α conductivity) berekend vol-gens Arrhenius voor NaNO_3 -oplossingen met toe-nemende N_w 's en voor deze ook de bijbehorende N_w^* 's.

Na berekening bleek dat de α_{na}^* 100° C. lijn van Tammann voor NaNO_3 oplossingen samenvalt met de α_{cr}^* 18° C lijn volgens Kohlrausch (volgens het geleidingsvermogen) tot ca. $N_w = 3$. (* geeft aan dat rekening gehouden is met a).

Wanneer het Na' -ion en het NO_3' -ion samen dus 8 H_2O deeltjes binden vallen de α_{pr}^* 100° C-lijn en de α_{cr}^* 18° C-lijn praktisch samen. Dan treedt prac-tisch geen verschil op tussen de ionisatiegraad be-rekend uit de dampspanningsverlagingen bij 100° C en die berekend uit het geleidingsvermogen bij 18° C.

De invloed van de temperatuur op het hydratatie-getal bij NaNO_3 oplossingen blijkt praktisch tussen 100° C en 18° C gering te zijn. Verder is er van uitgegaan dat het hydratatiegetal bij toenemende N_w bij gelijke temperatuur praktisch constant blijft, waar-tegen, zo lang er nog genoeg vrij water aanwezig is, ook theoretisch wel geen bezwaar zal bestaan.

Deze, ook voor de schrijver, verrassende resultaten werden bevestigd bij NaCl - en LiCl -oplossingen.

Voor $a = 11$ bleek de α_{cr}^* 18° C-lijn van Kohlrausch even onder de α_{pr}^* 100° C-lijn te liggen bij NaCl op-lossingen. Voor $a = 16$ bleek de α_{cr}^* 18° C-lijn bij LiCl -oplossingen wat lager onder de α_{pr}^* 100° C-lijn te liggen. Bij beide weer tot ca. $N_w = 3$ zeer regel-matig.

Een tweede verrassing volgde:

$16 = 13 + 3$ en dit zijn de hydratatiewaarden ge-vonden voor $\text{Li} + \text{Cl}'$ door Remy. Hetzelfde geldt voor $11 = 8 + 3$ van $\text{Na} + \text{Cl}'$ m.a.w. wij vinden de proefondervindelijk langs geheel andere weg ge-vonden hydratatiewaarden van Remy (en Wash-burn) terug.

Uit $a = 8$ voor NaNO_3 oplossingen volgt dan dat het NO_3' -ion naakt is. Dit maakt het vinden van praktisch dezelfde waarde voor α_{pr} bij 100° C en α_{cr} bij 18° C des te treffender.

Bovenstaande ervaringen hebben er toe genoopt het uitgangspunt der beschouwingen als praktisch aanvaardbaar op te vatten en een onderzoek op dezelfde grondslag op grotere schaal voort te zet-ten ²⁶⁾. Die grondslag is nu op te vatten als volgt: de werking der ionen op elkaar wordt verkleind door de hydratatie en de afscherming door het vrije water

(en mogelijk nog andere oorzaken) zó, dat de ionen niet wordt belet als zelfstandige deeltjes de damp-spanningverlaging van electrolyt-oplossingen te beïn-vloeden.

Nu werd al het materiaal van Tammann, dat er voor in aanmerking kwam, bewerkt. Van de vele ionen, die daarmee annex waren, werden alleen het NO_3' -ion; het ClO_3' -ion en BrO_3' -ion, naakt bevonden.

De naaktheid van het NO_3' -ion werd bevestigd door de ervaring dat voor KCl -oplossingen $a = 7$, dus de $4 + 3$ van Remy en voor KNO_3 oplossingen $a = 4$ (dus nitraat-ion naakt). Op analoge wijze voortwerkende, dus door telkens een 1-1 electrolyt-oplossing te kiezen waarbij de hydratatie van een der ionen bekend is, worden nieuwe berekend. Zo moge-lijk worden dan 1-1 electrolyt-oplossingen bewerkt waarvan beide hydrataties bekend zijn, om te zien of hun som = a bij die oplossingen voldoet.

Er worden dus controleberekeningen opgezet.

Het resultaat van de berekeningen van hydratatie-waarden volgens deze zogenaamde „grafische methode” bij 100° C luidt als volgt.

Positieve ionen.		Negatieve ionen	
Li^*	13	NO_3' naakt.	3
Na^*	8	ClO_3' „	Bu' (butyraat) 3
K^*	4	BrO_3' „	Fo' (formiaat) 4
Rb^*	2	NO_2' 1	Ac' (acetaat) 4
NH_4^*	8	CNS' 2	Pr' (propionaat) 4
		Cl' 3	F' 8
		Br' 3	
Bij 18° C			
Li^*	13	Bij 18° C	Met decimalen is
Na^*	8	NO_3' naakt.	geen rekening
K^*	4	Cl' 3	gehouden.
Rb^*	2		

Verder werd toen ontdekt dat in de geconcen-treerde 1-1 electrolytoplossingen een evenwicht ont-staat tussen de gehydrateerde ionen en de niet-geïoni-seerde deeltjes, waarbij een evenwichts constante optreedt.

$$K = \alpha_{\text{pa}}^2 \cdot N_w / (1 - \alpha_{\text{pa}})$$

Bij steeds verder verdunde oplossingen nadert N_w steeds meer de waarde van de gewone normaal oplos-sing en de vorm gaat praktisch over in de verdun-ningswet van Ostwald, met naakte ionen. Het blijkt dus mogelijk een van de bezwaren tegen de theorie van Arrhenius ook met behulp van de hydratatie der ionen, gevonden volgens Remy en de grafische methode, bij 1—1 electrolyten weg te nemen. Dit kan van betekenis zijn.

Wij besluiten dit artikel met te herinneren aan de invloed van de ionenhydratatie op de werking der ionen op elkaar ²³⁾ daaraan toevoegende een aan-haling uit een recente publicatie van van Arkel ²⁸⁾.

Het verschijnsel der hydratatie der ionen is reeds lang bekend; het was echter niet duidelijk dat deze hydratatie een conditio sine qua non voor de vorming van oplossingen was, daar alleen deze hydratatie-energie ten naaste bij de zeer grote energie, nodig voor de dissociatie in ionen, kan compenseren.

Mogelijk zal de hydratatie-theorie en zal de kennis van hydratatiewaarden op theoretisch gebied in de toekomst in betekenis toenemen en deze op praktisch terrein krijgen.

¹⁾ Debye, P., Geleitwort bij H. Falkenhagen: Elektrolyte.

²⁾ Falkenhagen, H., Elektrolyte p. 98 (1932).

³⁾ ibid. p. 134.

⁴⁾ ibid. p. 250.

- 5) K  telaar, J. A. A., Symposium over „de Theorie der sterke electrolyten” p. 56 (1943).
- 6) Holleman, A. F., Leerboek der anorganische chemie. 16e druk, p. 201 (1953).
- 7) Drucker, K., Die Anomalie der starken Elektrolyte. Leipzig. p. 58 (1905).
- 8) Falkenhagen, H., zie 2) p. 91:   ltere Versuche der theoretischen Deutung der Anomalien starker Elektrolyte.
- 9) Laar, J. J. van, Theoretische Elektrochemie, p. 32 (1907).
- 10) Michaelis, L., Die Wasserstoffionenkonzentration, I, 2e druk, p. 107 (1922).
- 11) Remy, H., Beiträge zum Hydratproblem II, Z. physik. Chem. 89, 529 (1915): Die Wasserhüllen der Ionen, p. 567.
- 12) Remy, H., Die elektrolytische Wasserüberführung und ihre Bedeutung für die Theorie der wässerigen Lösungen. Fortschr. chem. Physik und physik. Chem. 19 A + B, 60 (1927).
- 13) ibid. p. 72.
- 14) Nernst, W., Theoretische Chemie. 1921. p. 440 e.v.
- 15) Buchböck, G., über die Hydratation der Ionen. Z. physik. Chem. 55, 563 (1906).
- 16) Washburn, Bestimmung der Hydratation von Ionen durch   berf  hrungsversuch in Gegenwart eines Nicht-elektrolyten. Z. physik. Chem. 66, 513 (1909).
- 17) Remy, H., Beiträge zum Hydratproblem I. Z. physik. Chem. 89, 467 (1915).
- 18) Remy, H., Eine neue Methode zur Bestimmung der elektrolytischen Wasserüberführung. Beiträge zum Hydratproblem II. Z. physik. Chem. 89, 529 (1915).
- 19) Remy, H., Die elektrolytische Wasserüberführung und ihre Bedeutung für die Theorie der wässerigen Lösungen. Fortschr. chem. Physik und physik. Chem. 19 A + B (1927).
- 20) Remy, H. und Reisener, H., Z. physik. Chem. 126, 161 (1927).
- 21) Rugven, B. H. van, The degree of ionisation of some binary electrolytes and the hydration of their ions. Rec. trav. chim. 56, 1111 (1937).
- 22) Laar, J. J. van, De tegenwoordige opvattingen omtrent den toestand van electrolyten in waterige oplossingen. Chem. Weekblad 51, 764 (1936).
- 23) Arkel, A. E. van, Moleculen en kristallen. 2e druk (1946), §§ 11, 13 en 43.
- 24) Tammann, G., Mém. Acad. Petersbourg 35 no. 9 (1887). De resultaten zijn volledig opgenomen in Wilh. Ostwald, Lehrbuch der Allgemeinen Chemie, 2e druk (1910), p. 733—737.
- 25) Sackur, O., Der osmotische Druck konzentrierter Lösungen von Nicht-elektrolyten. Z. physik. Chem. 70, 477 (1910).
- 26) ibid. p. 495.
- 27) Rugven, B. H. van, An investigation as to the type of particles occurring in concentrated solutions of electrolytes in relation of the hydration of the ions. Rec. trav. chim. 72, 739 (1953).
- 28) Arkel, A. E. van, Vijftig jaar anorganische scheikunde. Chem. Weekblad 49, 966 (1953).

Hydratatiegetallen van Ionen

door P. J. Gellings

541.132

In this article the literature on hydration numbers is reviewed, with special emphasis on the experimental determination of this quantity. After a description of the several methods, which are separated in kinetic and static determinations, a discussion of the inherent difficulties and merits of these determinations is given.

Inleiding.

Reeds in de loop van de vorige eeuw kwam het denkbeeld naar voren dat de ionen, waarin een zout zich in een waterige oplossing splitst, watermoleculen zullen binden en dit verschijnsel kreeg de naam hydratatie. Ondanks de lange tijd die sindsdien verlopen is, is er nog steeds geen overeenstemming bereikt over het aantal watermoleculen dat door een ion gebonden wordt en dat men uitdrukt in het hydratatiegetal. De verschillende bepalingsmethodes die tot nu toe hiervoor ontworpen zijn geven namelijk meestal slecht overeenstemmende uitkomsten.

In dit overzicht zal nu getracht worden enkele belangrijke punten van dit probleem der ionenhydratatie naar voren te brengen en daarbij vooral aandacht te besteden aan de moeilijkheden die aan de bepalingsmethodes verbonden zijn.

De verschillende methodes voor de bepaling van hydratatiegetallen kunnen we verdelen in twee groepen:

1. de kinetische methodes (bijv. met behulp van electrolytisch watertransport, viscositeiten, ionenbeweeglijkheden, enz.);
2. de statische methodes (bijv. met behulp van ionen-entropieën, dielectriche constanten, activiteitscoëfficiënten, enz.).

Nadat de belangrijkste vertegenwoordigers van deze twee groepen behandeld zijn, zal nog een nadere beschouwing gegeven worden over de waarde van deze methodes.

Hydratatiegetallen en electrolytisch watertransport.

De eerste bepalingen volgens deze methode werden verricht door Nernst¹⁾ gevolgd door Buchb  ck²⁾ en Washburn³⁾. Door hen werd een oplossing van een of ander zout ge  electrolyseerd, nadat hieraan een niet-electrolyt was toegevoegd. Als dan de ionen geen, of gelijke hoeveelheden water transporteren zal de concentratie van de referentiestof niet veranderen. Voeren ze echter verschillende hoeveelheden water mee dan zullen de concentraties om de electrodes wel veranderen en uit deze concentratieveranderingen kan het verschil in watertransport van de positieve en negatieve ionen berekend worden.

De moeilijkheden die met deze methode verbonden waren (zie bijv. het latere werk van Taylor⁴⁾ 5)) brachten Remy⁶⁾ 7) er toe de anode- en kathoderuimte van de electrolysecel met een perkamentmembraan te scheiden en de volumeveranderingen bij de electrolyse te meten. Ook Hepburn⁸⁾ paste deze methode toe, maar verbeterde de berekeningen.

Baborovsky⁹⁾ 10) scheidt eveneens de electrode-ruimtes met een membraan, maar bepaalt dan het watertransport door die electrodegedeeltes voor en na de electrolyse te wegen en de oplossingen te analyseren. Het gebruik van een membraan kan complicaties geven ten gevolge van electro-osmose, doch bij hoge concentraties (boven ongeveer 0.5 N) kunnen deze effecten verwaarloosd worden.

De met 1 Faraday verplaatste hoeveelheid water noemen we W en het ware transportgetal van een

anion n. Als Z_i het aantal watermoleculen is, gebonden door het ion i, dan geldt:

$$W = (1 - n)Z_{M^+} - nZ_{X^-} \dots (1)$$

Voor oplossingen met een electrolytconcentratie van ongeveer 1 M worden de waarden van $(1 - n)$ en W gegeven in tabel I.

Tabel I.
Watertransport en waar kation-transportgetal

zout	1-n	W
NaCl	0.395	0.90
KCl	0.498	0.47
LiCl	0.316	1.62
NaBr	0.399	1.58
KBr	0.483	0.89
LiBr	0.327	2.10
HCl	0.874	0.43

Door de waarden uit deze tabel in vergelijking (1) in te vullen, krijgen we een aantal vergelijkingen, waaruit de absolute hydratatiegetallen berekend kunnen worden, bijv.:

$$\text{NaCl } 0.90 = 0.395 Z_{Na^+} - 0.605 Z_{Cl^-} \quad (2a)$$

$$\text{NaBr } 1.58 = 0.399 Z_{Na^+} - 0.601 Z_{Br^-} \quad (2b)$$

$$\text{KCl } 0.47 = 0.498 Z_{K^+} - 0.502 Z_{Cl^-} \quad (2c)$$

$$\text{KBr } 0.89 = 0.483 Z_{K^+} - 0.517 Z_{Br^-} \quad (2d)$$

Als men nu verschillende van deze series opstelt, bijv. NaCl—NaBr—LiCl—LiBr of KCl—KBr—LiCl—LiBr enz. dan treedt er een moeilijkheid op, daar sommige hiervan negatieve waarden voor de hydratatiegetallen van enige ionen geven. De serie die gegeven is in de vergelijkingen (2a—d) is de enige die voor alle onderzochte ionen positieve waarden voor Z levert.

In een aantal latere publicaties ^{11) 12) 13)} werden deze metingen door *Baborovsky* en medewerkers uitgebreid tot andere electrolyten. In tabel II is een samenvatting gegeven van de absolute hydratatiegetallen, langs deze weg bepaald, resp. in 0.1 en 1 M oplossingen.

Tabel II.
Hydratatiegetallen uit electrolytisch watertransport.

Ion	0.1 M	1 M
H ⁺	5	1
Li ⁺	62	13—14
Na ⁺	44.5	8—9
K ⁺	29.3	5
Ba ⁺²	97	10—11
Mg ⁺²	—	18
Cl ⁻	26.6	4
Br ⁻	29.6	3
I ⁻	31.4	2
NO ₃ ⁻	—	4.5
SO ₄ ⁻²	—	1.35

Al zijn dit ook de meest waarschijnlijke waarden die met deze methode verkregen worden, er zijn toch nog moeilijkheden. Voor NaI wordt bijv. gevonden ¹²⁾: $1 - n = 0.455$; $W = 2.25$. Dit geeft met $Z_{I^-} = 2$ voor Z_{Na^+} de waarde 7.33, doch uit $Z_{Na^+} = 8$ zou volgen $Z_{I^-} = 2.55$ en deze twee waarden zijn niet in overeenstemming met de uit andere zouten berekende en in tabel II gegeven waarden.

(Opm. Een vrijwel volledige lijst van de artikelen van *Baborovsky* en medewerkers is te vinden bij *Meyer* ¹⁴⁾).

Dialyse- en diffusiecoëfficiënten.

Deze methode ^{15) 16) 17) 18)} is gebaseerd op de vergelijkingen:

$$\lambda_1 \eta \sqrt{M_1} = \lambda_2 \eta \sqrt{M_2} = \dots = \text{constant} \quad (3)$$

$$D_1 \eta \sqrt{M_1} = D_2 \eta \sqrt{M_2} = \dots = \text{constant} \quad (4),$$

met λ_i = dialysecoëfficiënt, D_i = diffusiecoëfficiënt, M_i = molecuulgewicht, alle van de opgeloste stof i en η = viscositeit van de oplossing. Als nu de uit de atoomgewichten afgeleide molecuulgewichten ingevuld worden in deze relaties blijkt dat hieraan niet voldaan wordt door ionen.

Verschillende auteurs gebruiken nu juist deze afwijkingen om daaruit hydratatiegetallen af te leiden. Dit kan gedaan worden met behulp van de „experimentele molecuulgewichten” M_i , die zo berekend worden dat wel aan de relaties (3) en (4) voldaan wordt en dit geschiedt dan met de vergelijking:

$$Z_i = (M_i - M_{\text{theor.}})/18 \quad (5)$$

Voor de berekening heeft men dan echter van ten minste één ion het hydratatiegetal nodig. *Brintzinger* ¹⁶⁾ kiest daarvoor het I⁻ ion, *Spandau* ¹⁷⁾ resp. het TI⁺, Ba⁺² en Bi⁺³ ion, die alle ongehydrateerd aangenomen worden.

In tabel III worden de resultaten van deze methode, tezamen met enige andere gegevens daarover, opgenomen. In de vijfde kolom staan de hydratatiegetallen volgens *Spandau*, in de zesde die volgens *Brintzinger*.

Het is wel aardig om erop te wijzen dat deze laatste auteur een lineair verband vindt tussen de electrostatische potentiaal ze/r van een ion en het door hem berekende hydratatiegetal Z . Hoewel het duidelijk is dat er een dergelijk verband moet bestaan zijn de door *Brintzinger* gevonden hydratatiegetallen, vooral die der meerwaardige ionen, wel erg hoog.

Hydratatie en de wet van Stokes.

Een derde kinetische methode gaat uit van de wet van Stokes en van ionenbeweeglijkheden. Dit is oorspronkelijk door *Ulich* ¹⁹⁾ behandeld, maar een exactere methode is die van *Mukherjee* ²⁰⁾. Deze corrigeert de wet van Stokes door de invloed van slip en van de kleinheid van de ionen in rekening te brengen en krijgt dan als gecorrigeerde vergelijking:

$$v = \frac{P}{6\pi\eta a} \left(1 + \frac{rA}{a} + \frac{Bl^2}{a^2} \right) \quad (6)$$

waarin v = snelheid, P = kracht en a = straal van het ion, η = viscositeit van het medium, l = intermoleculaire afstand en A en B constanten zijn. Deze formule heeft dezelfde gedaante als die van *Millikan* ²¹⁾ voor de beweging van kleine oliedruppeltjes in licht.

Nu kan een gehydrateerd ion opgevat worden als een klein waterbolletje en slip treedt dus niet op, wat als gevolg heeft dat de term Al/a wegvalt. Als nu e de lading van een ion is en X de veldsterkte dan wordt (6):

$$v = \frac{eX}{6\pi\eta a} \left(1 + \frac{Bl^2}{a^2} \right) \quad (7)$$

Dit geeft voor de beweeglijkheid van een ion:

$$u = \frac{e}{6\pi\eta a} \left(1 + \frac{Bl^2}{a^2}\right) \quad (8)$$

De verhouding van de beweeglijkheden van twee ionen wordt nu (als het eerste ion eenwaardig is):

$$\frac{u_i}{u_1} = \frac{A_i}{A_1} = \frac{1}{z} \cdot \frac{a'^3}{a^3} \cdot \frac{a^2 + Bl^2}{a'^2 + Bl^2} \quad (9)$$

Met de stralen van een ion in gehydrateerde, resp. ongehydrateerde toestand (a , resp. a_0) en de straal a_s ($= 2.06 \text{ \AA}$) van een watermolecuul wordt het hydratatiegetal:

$$Z = (a^3 - a_0^3)/a_s^3 \quad (10)$$

Mukherjee kiest als vergelijking het waterstofion en neemt aan dat daarvoor $Z = 1$ en $a = 2.06 \text{ \AA}$. Dan krijgt hij met behulp van de beweeglijkheid van het H_3O^+ -ion:

$$Bl^2 = 29.43 \times 10^{-16} \text{ cm}^2 \quad (11)$$

door anderen^{25) 26) 27)} berekend zijn.

Voor de totale entropie van de oplossing geldt:

$$S = n_1 s_1 + n_2 s_2 \quad (12)$$

met 1 = water en 2 = opgelost ion. We kiezen $n_2 = 1$, m.a.w. een 1 M oplossing. Voor s_1 wordt de entropie van zuiver water $s^{(1)}$ genomen, zodat:

$$S = n_1 s^{(1)} + s_2 \quad (13)$$

Nu wordt er gebruik van gemaakt dat de thermodynamische grootheden van een opgeloste stof dezelfde zijn als wanneer die stof in hetzelfde volume als gas aanwezig is. Op deze manier kunnen de ware ionenentropieën langs statistisch-mechanische weg uitgerekend worden. Als we voor deze ware ionenentropieën s_2^0 schrijven wordt de ware entropie van het water in de oplossing $S - s_2^0$ en we vinden het entropiedefect:

$$\Delta S = n_1 s^{(1)} - (S - s_2^0) \quad (14)$$

$$\text{of met (13)} \quad \Delta S = s_2^0 - s_2 \quad (15)$$

Tabel III.

Hydratatiegetallen uit dialyse- en diffusiecoëfficiënten *).

Ion	D	$M_{\text{ber}}^{\text{Sp}}$	$M_{\text{theor}}^{\text{Sp}}$	Z_{Sp}	Z_{Br}
Cl^-	1.17	215	35.46	10	4.8
I^-	1.25	189	126.9	3.5	(0)
K^+	1.18	211	39.1	9.5	7.4
Ti^+	1.20	(204.4)	204.4	(0)	—
Be^{+2}	0.45	184	9.02	10	87.0
Mg^{+2}	0.445	188	24.32	9	37.8
Ba^{+2}	0.52	(137.4)	137.4	(0)	25.1
Cu^{+2}	0.435	197	63.57	7.4	37.9
Ni^{+2}	0.42	211	58.69	8.5	37.4
Al^{+3}	0.36	260	26.97	13	85.9
Ce^{+3}	0.36	260	140.1	6.7	48.9
Bi^{+3}	0.40	(209)	209.0	(0)	—
Cr^{+3}	0.31	349	52.01	16.5	75.0
Fe^{+3}	0.37	245	55.85	10.5	89.5

*) De hydratatiegetallen en de volgens Spandau „berekende” molecuulgewichten van de vergelijkings-ionen zijn tussen haakjes geplaatst.

Door gebruik te maken van bekende ionengeleidingsvermogens kan hij dan ook de hydratatiegetallen van andere ionen berekenen. Zie tabel IV, waarin ook de door Mukherjee ter vergelijking aangehaalde waarden van Washburn en Millard²²⁾ (Z_{WM}) gegeven worden.

Tabel IV.

Hydratatiegetallen uit de gecorrigeerde wet van Stokes.

Ion	Z_{ber}	Z_{WM}
H^+	(1)	1
Na^+	10.8	8.4
K^+	6.17	5.4
Cs^+	5.52	4.7
Cl^-	5.62	(4)

Ionentropiedefecten.

Als eerste statische methode ter bepaling van hydratatiegetallen zullen we die van Ulich²³⁾ bestuderen. Hij gaat uit van de absolute ionen-entropieën zoals die eerst door Eastman²⁴⁾ en later ook

In kolom 2, 3 en 4 van tabel V worden de s_1^0 , s_1 en ΔS gegeven die met vergelijking (15) berekend zijn.

Om uit dit entropiedefect de hydratatiegetallen van de ionen te berekenen moet de entropieverandering bekend zijn, die verbonden is met de overgang: vloeibaar water $\rightarrow$ hydratatiewater. Nu is het volgens Ulich waarschijnlijk dat de entropie van het door de ionen gebonden water ongeveer dezelfde is als die van in kristalhydraten gebonden water, nl. tussen 9.6 en 10.3 cal.mol⁻¹.graad⁻¹. Ongeveer dezelfde waarde wordt ook gevonden als men de entropie van ijs tot 25° C extrapoleert, nl. 9.9 cal.mol⁻¹.graad⁻¹. De entropie van vloeibaar water is 15.6 cal.mol⁻¹.graad⁻¹. De verandering van de entropie als water in de gehydrateerde toestand overgaat is dan ongeveer 6 cal.mol⁻¹.graad⁻¹ en we krijgen Z door ΔS door 6 te delen. De zo verkregen waarden Z_i zijn in de vijfde kolom van tabel V gegeven.

Diëlectrische constante van electrolytoplossingen.

Nadat door Frank²⁸⁾ al een verbetering gegeven was van de Debye-Pauling-theorie²⁹⁾ voor de diëlec-

trische constante van electrolytoplossingen, waarbij hij gebruik maakte van de hydratatie, is op dit gebied verder gewerkt door *Hasted, Ritson en Collie* ³⁰⁾. Zij maten bij hoge frequenties de diëlectrische constante van die oplossingen en vonden dat tussen 0.5 en 2 M geldt:

$$\epsilon = \epsilon_0 - (\delta_+ + \delta_-)c \dots (16),$$

waarin ϵ = statische diëlectrische constante van de oplossing, ϵ_0 = diëlectrische constante van water en δ_+ en δ_- karakteristieke constanten van de ionen zijn. Hydratatiegetallen worden hieruit berekend door aan te nemen dat aan de ionen gebonden watermoleculen niet meer tot de diëlectrische constante bijdragen

Andere statische methodes ter bepaling van hydratatiegetallen.

Eucken ³¹⁾ (zie ook *Eigen en Wicke* ³²⁾) berekent hydratatiegetallen uit volumeveranderingen, veranderingen in partiële molaire warmte en ook uit viscositeiten en beweeglijkheden van ionen in electrolytoplossingen, waarbij hij de storing van de structuur van water als uitgangspunt neemt. Daar hij echter voor zijn berekeningen de genoemde grootheden over een uitgebreid temperatuurgebied nodig heeft en deze vaak niet nauwkeurig genoeg bekend zijn, zijn de met deze methode berekende hydratatiegetallen niet erg betrouwbaar.

Ook uit activiteitscoëfficiënten zijn hydratatie-

Tabel V.
Ionen-entropiedefecten en hydratatiegetallen.

Ion	s_i^0	s_i	ΔS	Z_i
H ⁺	19.7	— 3.6	23.3	4
Na ⁺	29.0	9.4	19.6	3.5
K ⁺	30.6	19.7	10.9	2
Ag ⁺	33.6	12.8	20.8	3.5
Tl ⁺	35.5	24.4	11	2
Zn ⁺²	31.0	—34.2	65.2	11
Cd ⁺²	33.8	—22.7	56.5	9.5
Fe ⁺²	31.7	—33.2	64.9	10.5
Cu ⁺²	34.3	—28.1	62.4	10.5
Sn ⁺²	33.9	—13.2	47.1	8
Pb ⁺²	35.6	— 5.7	41.3	7
Cl [—]	30.3	18.3	12.0	2
Br [—]	32.7	24.2	8.5	1.5
I [—]	34.1	30.1	4.0	0.7

omdat zij zich niet meer naar het uitwendige elektrische veld kunnen richten. Als nu dit aantal H per molecuul is, dan geldt (met M_1 = molecuulgewicht van water):

$$\epsilon = \epsilon_0 - HM_1\epsilon_0c/1000 = \epsilon_0 - (\delta_+ + \delta_-)c \quad (17)$$

Voor NaCl is $(\delta_+ + \delta_-) = 11$ en op grond van theoretische beschouwingen wordt dit gesplitst in $\delta_+ = 8$ en $\delta_- = 3$. Nu zullen echter ook de, veel zwakker gebonden, watermoleculen om het eigenlijke hydratatiecomplex heen nog bijdragen tot de daling van de diëlectrische constante en dit voert tot

$$Z_+ = 1000(\delta_+ - 2)/M_1\epsilon_0 \dots (18)$$

De zo gevonden hydratatiegetallen en de daaraan ten grondslag liggende constanten δ_+ van enige ionen worden in tabel VI gegeven.

Tabel VI.
Hydratatiegetallen uit diëlectrische constanten van electrolytoplossingen.

Ion	δ_+	Z_+
H ⁺	17	10
Li ⁺	11	6
Na ⁺	8	4
K ⁺	8	4
Rb ⁺	7	4
Mg ⁺²	24	14
Ba ⁺²	22	14
La ⁺³	35	22

getallen bekend. *Bjerrum* ³³⁾ en *Schreiner* ³⁴⁾ hebben dit het eerst gedaan en vinden o.a. $Z_{H^+} = 10-11$; $Z_{K^+} = 0$; $Z_{Cl^-} = 2.6$. *Robinson en Stokes* ³⁵⁾ en ook *Kraus* ³⁶⁾ schrijven aan de ionen van een zout gezamenlijk het hydratatiegetal $H = Z_+ + Z_-$ toe en gebruiken dit in een vergelijking voor de activiteitscoëfficiënt. Waarden van H die dan een goede overeenstemming tussen theorie en experiment geven worden in tabel VII samengevat.

Tabel VII.
Totale hydratatiegetallen van Robinson.

Zout	H
HCl	8.0
LiCl	7.1
NaCl	3.5
NaBr	4.2
KCl	1.9
KBr	2.1
MgCl ₂	13.7
CaCl ₂	12.0
BaCl ₂	7.7

Ook de vermindering van de oplosbaarheid van niet-polaire gasen in electrolytoplossingen is gebruikt om hydratatiegetallen te berekenen. Overzichten van de oudere, niet erg nauwkeurige bepalingen zijn te vinden bij *Dhar* ³⁷⁾ en *Fricke* ³⁸⁾. Veel nauwkeuriger zijn de recente gegevens van *Eucken en Hertzberg* ³⁹⁾. In tabel VIII zijn enige van hun resultaten bij 0° en 20° C samengevat.

Zoals men ziet zijn de langs deze weg gevonden waarden hoger dan die van de meeste andere onderzoekers en ze verschillen minder van zout tot zout. Maar er wordt door de onderzoekers dan ook op gewezen dat deze methode een maximum-hydratatiegetal levert.

Ten slotte kunnen we dan nog de hydratatiegetalberekeningen noemen die gebruik maken van de oppervlaktespanning⁴⁰⁾, dampdrukverlaging⁴¹⁾ en kryoskopische gegevens⁴²⁾ 43), die echter minder belangrijk zijn.

bijdrage van de H^+ -ionen tot de stroom gepaard gaan met het transport van één watermolecuul en dus $Z_{H^+} = 0.22$.

In tabel X zijn de waarden van Washburn³⁾ gegeven die door MacDonalld aangehaald worden. We zien dat de waarde $Z_{H^+} = 0.22$ in de buurt ligt van het experimenteel bepaalde 0.28 als het chloorion ongehydrateerd is.

Nu is echter de redenering van MacDonalld niet geheel juist omdat de schatting van 65 voor het partiële geleidingsvermogen alleen dan juist is als dit

Tabel VIII.
Hydratatiegetal uit de oplosbaarheid van gasen.

Zout	Gas	H(0° C)	H(20° C)
NaCl	C_2H_6	22.1	20.2
	X	21.7	20.5
	CH_4	22.4	20.7
	Ar	22.0	20.5
	O_2	21.7	19.3
KCl	"	21.5	19.2
LiCl	"	20.8	19.0
$MgCl_2$	"	37.4	35.7

Discussie.

Wanneer men de resultaten van de verschillende methodes vergelijkt ziet men, zoals ook in tabel IX voor KCl is samengevat, dat de overeenstemming niet erg fraai is.

Tabel IX.
Hydratatiegetallen voor KCl.

Onderzoeker	Z_{K^+}	Z_{Cl^-}	H_{KCl}
Baborovsky	5	4	9
Spandau	9.5	10	19.5
Mukherjee	6.2	5.6	11.8
Washburn en Millard	5.4	4	9.4
Ulrich (uit entropiedefect)	2	2	4
Robinson en Stokes	—	—	1.9
Eucken en Hertzberg	—	—	19.2
Hasted, Ritson en Collie	4	—	—
Freundlich en Schnell	—	—	14
van Ruyven	4	3	7
Bourion, Rouyer en Hun	4.7	3.9	8.6
Brintzinger	7.4	4.8	12.2
Schreiner	0	2.6	2.6

Naast deze slechte overeenstemming tussen de resultaten is er ook nog die tussen de onderzoekers over de waarde van de methodes⁴⁴⁾ 45).

In verband met de bijzondere eigenschappen van het waterstofion en het gebruik daarvan, bijv. door Mukherjee, als vergelijkion, is het nuttig te wijzen op de beschouwingen van MacDonalld⁴⁶⁾. Hij vestigt er de aandacht op dat Bernal en Fowler⁴⁷⁾ de abnormaal grote beweeglijkheid van dit ion verklaren door aan te nemen dat onder invloed van een elektrisch veld het proton van watermolecuul op watermolecuul springt. Dat zou echter betekenen dat met de beweging van dit ion helemaal geen watertransport gepaard gaat, tenzij we bedenken dat gedurende de tijd dat een proton aan een watermolecuul gebonden is dit ook meebeweegt en dus zal een deel van de stroom toch met watertransport gepaard gaan. Als nu met MacDonalld het partiële geleidingsvermogen van het H_3O^+ ion op 65 geschat wordt (d.i. ongeveer de waarde daarvan voor ionen als K^+ en Cl^- e.d. bij 18° C) dan zal $65/315 = 0.22$ van de

Tabel X.

Hydratatiegetallen volgens Washburn resp. voor $Z_{Cl^-} = 0$ en $= 1$.

Cl^-	H^+	K^+	Na^+	Li^+
(0)	0.28	1.3	2.0	4.7
(1)	0.46	2.3	3.6	7.0

ion evenals de andere ionen waarmee het vergeleken wordt nog verder gehydrateerd is. Als we hiervoor bijv. $Z_{H_3O^+} = 4$ nemen, komen we tot

$$Z_{H^+} = 5 \times 0.22 = 1.1,$$

wat dicht bij de door Baborovsky gevonden waarde ligt. Verder kan men de door MacDonalld gevonden waarde ook niet met de uitkomsten van statische methodes vergelijken, zoals hij dat doet, omdat daar geen protonenmigratie in de hier bedoelde zin optreedt.

We zullen nu nog enkele andere van de boven besproken methodes aan een nader onderzoek onderwerpen. Bij de berekening van het hydratatiegetal uit het electrolytisch watertransport wordt uitgegaan van de veronderstelling dat de ionen geen andere watermoleculen met zich meevoeren dan het hydratatiewater. Dit is vooral bij lage concentraties een belangrijke fout in de capillairen van het membraan en is dan ook waarschijnlijk de verklaring van de abnormaal hoge waarden die Baborovsky vindt in 0.1 M oplossingen (zie tabel II). Deze zelfde veronderstelling is ook aanwezig in de berekening van hydratatiegetallen uit dialyse- en diffusiecoëfficiënten. Hierbij komt nog de geringe nauwkeurigheid waarmee deze laatste grootheden bekend zijn en de moeilijkheid om deze nauwkeurigheid te vergroten.

Mukherjee, die zich baseert op de gecorrigeerde wet van Stokes, gaat er van uit dat 1 correctieterm voldoende is en gebruikt verder het waterstofion als vergelijkion, wat, zoals blijkt uit de hierboven behandelde studie van MacDonalld, ook moeilijkheden geeft. Verder wordt er door hem helemaal geen rekening mee gehouden dat de watermoleculen in de hydratatiemantel ten gevolge van het sterke

electrische veld van volume zullen veranderen.

De statische methodes geven al evenzeer aanleiding tot moeilijkheden. Bij de berekening uit de entropiedefecten worden de absolute entropieën der ionen volgens *Eastman*²⁴⁾ gebruikt. Maar zoals door *Goodrich*²⁷⁾ is opgemerkt berusten deze op de veronderstelling van het nul zijn van de transportentropie van een bepaald ion, dus krijgt men toch weer relatieve entropieën. Daarnaast komt dan nog het gelijkstellen van het entropieverschil tussen vloeibaar en hydratatie water aan dat tussen vloeibaar en vast water. Maar er wordt geen rekening mee gehouden dat de ionen de structuur van het water gedeeltelijk zullen verstoren met een daarmee gepaard gaande entropietoename. Deze werking van de ionen is ook besproken door *Ritson en Hasted*⁴⁸⁾. De ΔS -waarden zoals die in tabel V gegeven zijn, zijn dus te laag, evenals de daaruit berekende waarden van Z .

Het gebruik maken van activiteitscoëfficiënten voor het berekenen van hydratatiegetallen, zoals o.a. *Robinson en Stokes* dat gedaan hebben, berust op een verbetering van de theorie van *Debye en Hückel*. Nu zijn daarin nogal veel benaderende veronderstellingen gemaakt⁴⁹⁾ ⁵⁰⁾ en alle afwijkingen die daardoor optreden worden nu dus eigenlijk op de hydratatie geschoven, zodat het op deze manier berekende hydratatiegetal zeker geen goede maat zal zijn voor de ware hydratatie van de ionen.

De methodes van *Eucken*³¹⁾ en die van *Hasted, Ritson en Collie*³⁰⁾ zijn eigenlijk de enige twee van alle hier besproken methodes die niet zoveel bezwaren opleveren. De eerste heeft alleen de praktische moeilijkheid dat de meeste getallen nodig voor de berekeningen niet of onnauwkeurig bekend zijn, doch

de methode zelf, waarbij gebruik gemaakt wordt van de structuur van water lijkt wel veel belovend. De tweede van de zojuist genoemde methodes is eveneens theoretisch goed verantwoord. Zo wordt hierbij rekening gehouden met het feit dat de watermoleculen buiten de eigenlijke hydratatiemantel ook nog invloed van de ionen ondervinden en enigszins gebonden worden, een punt waar *Eucken* trouwens ook op wijst. Verder wordt gewezen op en gebruik gemaakt van de verschillende bindingen tussen positieve en negatieve ionen met de watermoleculen. Ten slotte sluiten beide methodes ook veel beter aan bij de moderne theorieën over structuur en eigenschappen van vloeistoffen en oplossingen.

Conclusie.

Uit het hier gegeven overzicht blijkt dat aan bijna alle bepalingsmethodes van hydratatiegetallen grotere of kleinere bezwaren verbonden zijn en dat ze eigenlijk tot nog toe geen van alle meer leveren dan een vrij ruwe schatting van deze grootte. Vooral voor toepassingen bij de berekening van de invloed van de hydratatie op andere verschijnselen dient men erg voorzichtig te zijn, waarop bijvoorbeeld ook door *Holtan*⁵¹⁾ gewezen wordt.

Wat betreft het toekomstige onderzoek op dit gebied lijkt het nuttig om op te merken dat het, gezien de reeds zo grote verscheidenheid, waarschijnlijk meer voordeel af zal werpen om de bestaande methodes te verbeteren dan om nieuwe te bedenken. Een uitzondering is misschien het onderzoek van de structuur van waterige oplossingen, bijv. röntgenografisch, waarover nog niets gepubliceerd is, waarschijnlijk omdat de experimentele moeilijkheden van dit onderzoek wel buitengewoon groot zullen zijn.

- 1) Nernst, W., Gerrard, C. C., en Oppermann, E., Nachr. Kgl. Ges. Wiss. Göttingen, Math. physik. Kl. 56, 68 (1900).
- 2) Buchböck, G., Z. physik. Chem. 55, 563 (1906).
- 3) Washburn, E. W., J. Am. Chem. Soc. 31, 322 (1909). Z. physik. Chem. 66, 513 (1909).
- 4) Taylor, M., en Sawyer, E. W., J. Chem. Soc. 1929, 2095.
- 5) Davies, G., Hassid, N. J. en Taylor, M. J. Chem. Soc. 1932, 2497.
- 6) Remy, H., Z. physik. Chem. 89, 467, 529 (1915).
- 7) Remy, H. en Reisener, H., Z. physik. Chem. 124, 394 (1926).
- 8) Hepburn, H. C., Phil. Mag. (7) 25, 1074 (1938).
- 9) Baborovsky, G., Z. physik. Chem. 129, 129 (1927).
- 10) Baborovsky, G., Velisek, J. en Wagner, A., J. chim. phys. 25, 542 (1928).
- 11) Baborovsky, G. en Wagner, A. Z. physik. Chem. 131, 129 (1927).
- 12) Baborovsky, G. en Hrusovsky, M., Chem. Listy 34, 191 (1940), Chem. Z. 1942², 139.
- 13) Baborovsky, G. en Wagner, A. Z. physik. Chem. 163, 122 (1933).
- 14) Meyer, K. A. G., Kolloid-Z. 101, 318 (1942).
- 15) Brintzinger, H. en Ratanarat, Ch., Z. anorg. Chem. 222, 317 (1935).
- 16) Brintzinger, H., Ratanarat, Ch. en Osswald, H., Z. anorg. Chem. 223, 101 (1935).
- 17) Spandau, H., Z. physik. Chem. 192, 211 (1943).
- 18) Schmitz-Dumont, O., Z. anorg. Chem. 226, 33 (1935).
- 19) Ulich, H., Trans. Faraday Soc. 23, 392 (1927).
- 20) Mukherjee, H., Indian J. Phys. 24, 137 (1950).
- 21) Millikan, R. A., Electrons (+ and -), protons, etc. Chicago, University of Chicago Press, 1934.
- 22) Washburn, E. W. en Millard, E. B., J. Am. Chem. Soc. 37, 694 (1915).
- 23) Ulich, H., Z. Elektrochem. 36, 497 (1930).
- 24) Eastman, E. D., J. Am. Chem. Soc. 50, 292 (1928).

- 25) Bernhardt, H. A. en Crockford, H. D., J. Phys. Chem. 46, 473 (1942).
- 26) Crockford, H. D. en Hall, J. L., J. Phys. Chem. 54, 731 (1950).
- 27) Goodrich, J. C., J. Am. Chem. Soc. 72, 4411 (1950).
- 28) Frank, H. S., J. Am. Chem. Soc. 63, 1789 (1941).
- 29) Debye, P. en Pauling, L., J. Am. Chem. Soc. 47, 2129 (1925).
- 30) Hasted, J. B., Ritson, D. M. en Collie, C. H., J. Chem. Phys. 16, 1 (1948).
- 31) Eucken, A., Z. Elektrochem. 52, 6 (1948).
- 32) Eigen, M. en Wicke, E., Z. Elektrochem. 55, 354 (1951).
- 33) Bjerrum, N., Z. anorg. Chem. 109, 275 (1920).
- 34) Schreiner, E., Z. anorg. Chem. 121, 321 (1922); 135, 333 (1924).
- 35) Robinson, R. A. en Stokes, R. H., J. Am. Chem. Soc. 70, 1870 (1948); Ann. N.Y. Acad. Sci. 51, 789 (1949).
- 36) Kraus, C. A., Ann. N.Y. Acad. Sci. 51, 593 (1949).
- 37) Dhar, N., Z. Elektrochem. 20, 57 (1914).
- 38) Fricke, R., Z. Elektrochem. 28, 161 (1922).
- 39) Eucken, A. en Hertzberg, G., Z. physik. Chem. 195, 1 (1950).
- 40) Freundlich, H. en Schnell, A., Z. physik. Chem. 133, 151 (1928).
- 41) Ruyven, B. H. van, Rec. trav. chim. 56, 1111 (1937).
- 42) Bourion, F. en Hun, O., Compt. rend. 201, 660 (1935).
- 43) Bourion, F., Rouyer, E. en Hun, O., Compt. rend. 204, 1420 (1937).
- 44) Baborovsky, G., Z. physik. Chem. 168, 135 (1934).
- 45) Ulich, H., Z. physik. Chem. 168, 141 (1934).
- 46) MacDonald, J., Trans. Faraday Soc. 43, 674 (1947).
- 47) Bernal, J. D. en Fowler, R. H., J. chem. phys. 1, 515 (1933).
- 48) Ritson, D. M. en Hasted, J. B., J. chem. phys. 16, 11 (1948).
- 49) Kirkwood, J. G., J. chem. phys. 2, 767 (1934).
- 50) Casimir, H. B. G., Tweede Symposium over sterke elektrolyten der Ned. Chem. Ver. 1944, 6.
- 51) Holtan Jr., H., Electric potentials in thermocouples and thermocells. Proefschrift Utrecht, 1953, p. 30, 90.

Boekbesprekingen

539.211 : 669-28

Properties of Metallic Surfaces, A Symposium organized by the Institute of Metals and held at the Royal Institution, London, on 19 November 1952. Institute of Metals Monograph and Report, Series No. 13. The Institute of Metals, London, 1953, 368 pp., 22 × 15 cm, prijs geb. 35/— (\$ 5.50).

Deze gebundelde voordrachten door 13 wetenschapsmensen, gevolgd door de discussieverslagen (en enige bladzijden correspondentie) behandelen de volgende onderwerpen:

1. Bijzondere microscopische technieken in de metaalkunde, door Prof. S. Tolanski.
Hierin wordt, na een algemene bespreking van de microscoop voor metaalstudie, ingegaan op de belangrijke begrippen, terwijl enkele moderne technieken worden besproken, o.a. phase-contrast (Zernike) en „Multiple Beam” interferometrie.
2. Radioisotopen bij de studie van reacties van metaaloppervlakken in oplossingen, door Massoud T. Simnad.
Een zeer uitvoerig artikel, met 195 literatuur-verwijzingen, waarin een zeer groot aantal interessante onderzoeken worden vermeld.
3. De invloed van machinale bewerking op de mechanische en fysische toestand van metaaloppervlakken, door P. Spear, J. R. Robinson & K. J. B. Wolfe.
Een bespreking van de gevolgen van boren, draaien, slijpen, e.d. op de gesteldheid van het oppervlak, bepaald met röntgenonderzoek, hardheidsmetingen en visueel.
4. De invloed van smering en de aard der oppervlakte laag na langdurig lopen, door F. T. Barwell.
De verschillende vormen van slijtage worden beschreven, de invloed van oxydefilms, de gunstige werking van fosfaatlagen en andere oppervlakte-toestanden besproken.
5. De kristallijne structuur van afgeschuurde oppervlakken, door P. Gay en P. B. Hirsch.
De invloed van verschillende afschurende behandelingen wordt besproken.
6. De invloed van oppervlaktetoestand op de mechanische eigenschappen van metalen, voornamelijk éénkristallen, door Prof. E. N. da C. Andrade.
De invloed van oppervlaktelagen op de mechanische eigenschappen van éénkristallen van metalen is aangegevoeld.
7. De invloed van oppervlaktetoestand op de sterkte van brossen materialen, door Prof. C. Gurney.
Het enige artikel, dat meer over andere materialen gaat dan over metalen.
8. De invloed van oppervlaktegesteldheid op de vermoeidheidsweerstand van staal, door R. J. Love.
De gunstige werking van carbureren en nitreren wordt besproken, naast die van cyanide-behandeling, vlamharding en „cold working”. Geringe weerstand wordt verkregen door ruwe oppervlakte, ontkolen, strekken, bedekking door non-ferrometalen, metaalspuiten, fosfateren en beitsen.
9. De invloed van oppervlaktelagen op de wrijving en de vervorming van oppervlakken, door F. P. Bowden en D. Tabor. Een belangrijk artikel over wrijving en smering.
10. Diffusie-lagen, door D. M. Dovey, I. Jenkins en K. C. Randle, waarin werkwijze en eigenschappen worden besproken van de belangrijke behandelingen, als carbureren, nitreren, „chromising”, e.a.

11. Aard en eigenschappen van de anodische oxydelaag op aluminium en legeringen daarvan, door H. W. L. Philips.
Dit artikel is, in verhouding tot de andere, en in verband met het praktische belang van het onderwerp, wel wat schematisch en zeker te kort (15 bladzijden).

12. Chemisch gedrag, onder invloed van de gesteldheid van het oppervlak, door U. R. Evans (met appendix door U. R. Evans en A. Faerden), waarin de invloed op waarschijnlijkheid, verdeling en snelheid van corrosie worden nagegaan.

13. De invloed van de bereidingsmethode op de hoogfrequent-oppervlakte-weerstand van metalen, door R. G. Chambers en A. B. Pippard.

Het boek vormt een zeer interessant geheel en al zal wel geen enkel chemicus de hierin besproken onderwerpen alle geheel willen lezen, het doornemen zal ieder wat opleveren.

Wij kunnen het Institute of Metals dan ook dankbaar zijn voor deze uitgave.

De prijs is, in verhouding tot de uitvoering, redelijk.

P. Nauta.

* * *

668.1.03

Die Seifenfabrikation von Dr. Karl Braun, vollständig neu bearbeitet von Theodor Klug. Dritte Auflage. Mit 18 Abbildungen. Sammlung Götschen Band 336. Walter de Gruyter & Co., Berlin, 1953, 116 pag., 10 × 15 cm, DM. 2.40.

Dit boekje van Braun werd voor zijn tweede herdruk klaargemaakt door Klug en verscheen in 1953 op de markt als Band 336 der Sammlung Götschen.

Na een korte historische inleiding geeft de auteur een overzicht van de chemie en de technologie der zeepindustrie met enige goed gedetailleerde technische tabellen en 18 apparaat-illustraties.

Aan het analytisch onderzoek der zepen in het bedrijfslaboratorium is bijzondere aandacht geschonken, wat wel te danken zal zijn aan het feit, dat Klug hierover in 1948 een eigen boek gaf: *Chemische Betriebskontrolle in der Seifen- und Waschmittelindustrie*.

Opvallend is de exclusieve belangstelling voor de ontwikkeling in Duitsland. Van de synthetische zepen worden alleen Mersolen, Igeponen, Igepalen en Avirol genoemd!

Wie naar dit boekje grijpt verwachtte geen informatie over synthetische zepen; van de klassieke zeepindustrie wordt echter een aardig overzicht gegeven.

A. E. Schouten.

* * *

54(075)

H. H. Sisler, C. A. Vander Werf and A. W. Davidson, *College Chemistry*. A systematic approach. New York, The Macmillan Co., 1953, 16 × 23 cm, X + 623 pp., ill., geb. \$ 5.25.

Dit boek is een verkorte en gewijzigde uitgave van „General Chemistry” van dezelfde schrijvers. Hoewel bedoeld voor alle eerstejaars-studenten van de „colleges”, is bij de opzet ervan in het bijzonder gedacht aan hen, die van plan zijn om na het verwerken van de hier geboden leerstof nog één of meer „courses” in scheikunde te volgen. In dit verband verdient dan ook allereerst vermelding de weldadige beperking, die in het opnemen van feitenmateriaal nagestreefd is. Daartegenover is des te meer aandacht besteed aan de behandeling van de fundamentele beginselen van de scheikunde. In een modern leerboek spreekt het vanzelf, dat daarbij het periodiek systeem der elementen en de atoombouw op de voorgrond

staan en dat op grond daarvan de chemische binding in zijn verschillende aspecten een behoorlijke bespreking gekregen heeft, terwijl zo mogelijk de invloed van het bindingstype op de fysische en chemische eigenschappen der stoffen nagegaan wordt. Ook bij dit onderdeel van de leerstof zijn de schrijvers er in geslaagd om niet verder te gaan dan voor een goed begrip en op het niveau van een inleidend boek noodzakelijk is. Zowel door de keuze van het daarbij nodige feitenmateriaal, als door het opnemen van vele tabellen en duidelijke figuren, wordt de bespreking van de moderne inzichten ondersteund en krijgt de student de gelegenheid zich een behoorlijk beeld te vormen van het wezen der chemische reacties.

Een deel van het historische materiaal, dat in de grotere uitgave voorkomt, werd niet opgenomen, terwijl aan technische kwesties slechts beperkte aandacht besteed wordt. Zoals in de elementaire leerboeken voor de Amerikaanse „colleges” gebruikelijk is, wordt ook een overzicht van de organische scheikunde (47 blz.) gegeven. De behandeling van dit onderdeel komt ondergetekende te beknopt voor.

Bij het doorlezen van het boek heeft recensent hier en daar vraagtekens moeten plaatsen bij enige onjuistheden, die in een volgende druk gemakkelijk vermeden kunnen worden.

Ondergetekende heeft dit typografisch fraai uitgevoerde boek, waarvan de inhoud bij is tot Jan. 1953, met genoegen gelezen. De tekst is duidelijk en vlot geschreven. Bestudering van het boek zal bij de serieuze werker ongetwijfeld de belangstelling prikkelen en hem kunnen activeren tot een voortgezette kennismaking met de vele problemen, die in de tekst aangesneden worden. Een vergelijking met de leerboeken, die hier te lande bij het V.H. en M.O. in gebruik zijn, heeft weinig zin, omdat de accenten bij de behandeling van de leerstof geheel anders liggen. Voor eerstejaars-studenten in de scheikunde hier te lande zou het boek, dat aan het eind van elk hoofdstuk tal van vragen bevat, zeer zeker van nut kunnen zijn om het vak weer eens van een andere kant te benaderen. Ook voor leraren kan kennismaking aanbevolen worden.

C. J. H. M. van Zee.

Allerlei nieuws op chemisch en aanverwant gebied

Jubileumboek van de Koninklijke Spaanse Natuurkundige en Chemische Vereniging.

Van 15—21 April 1953 heeft de „Real Sociedad Española de Física Y Química” haar 50-jarige jubileum gevierd.

Thans is daarover een boekwerk verschenen (367 pag., 17 × 24 cm) waarin van deze viering verslag wordt gedaan en waarin behalve de officiële toespraken, alle van zusterverenigingen, ontvangen oorkonden en de gehouden wetenschappelijke voordrachten zijn afgedrukt. De lijst van „Personalidades extranjas asistentes” vermeld o.a. de namen van onze landgenoten Prof. Kögl en Prof. van Heel.

Wetenschappelijke afdeling op de Najaarsbeurs.

Ten behoeve van chemici, biologen en natuurkundigen, zal aan de komende Najaarsbeurs een nieuwe afdeling voor laboratorium- en bedrijfstechnische instrumenten worden verbonden, waarin de nieuwste instrumenten en apparaten voor wetenschappelijke, research- en bedrijfslaboratoria zullen worden geëxposeerd.

Tezamen met de medische afdeling, welke voor de zesde maal aan de Jaarbeurs zal zijn verbonden, zal deze nieuwe afdeling worden ondergebracht in de nieuwe Margriethal, die bij de komende Najaarsbeurs officieel in gebruik genomen zal worden.

Nederland telt op het gebied van instrumenten een aantal fabrieken van wereldnaam, die op deze expositie zullen uitkomen. Ook buitenlandse fabrieken zullen hun nieuwste constructies op de Najaarsbeurs-exposeren.

Korte economische berichten

Meldingsformulieren voor zendingen tot f 200.— binnenkort overbodig.

Namens het Directoraat-Generaal voor de Buitenlandse Economische Betrekkingen deelt de Centrale Dienst voor In- en Uitvoer het volgende mede.

Begin 1952 werden de bij in- en uitvoer te vervullen formaliteiten zover vereenvoudigd als de handelspolitieke en monetaire situatie op dat moment toestond. Volgens deze z.g. meldingsprocedure kon een zeer groot aantal in- en exporten tot een waarde van f 400.— plaats vinden zonder dat hiervoor tevoren nog in enigerlei vorm goedkeuring of nadere toestemming van overheidswege behoefde te worden verkregen. Slechts dienden de in- en exporteurs bij de in- of uitvoer en verrekening gebruik te maken van door hen zelf ingevulde en ondertekende meldingsformulieren. Tevens bleef de overlegging aan de douane van de op de zending betrekking hebbende leveranciersfactuur vereist. In Mei 1953 kon de werking van deze regeling aanzienlijk worden uitgebreid door verhoging van het tot dan geldende waarde-maximum van f 400.— tot f 10 000.— voor invoer en f 1 000.— voor uitvoer. Onlangs werd door een wijziging in de procedure

een verdere vereenvoudiging bereikt, waardoor de meldingsformulieren ook namens de in- en exporteurs door expediteurs mogen worden ingevuld en ondertekend.

Thans is nog een volgende stap op deze weg gezet, waardoor — zij het voorlopig nog alleen voor zendingen met een beperkte waarde — het einddoel is bereikt: de volledige documentvrije in- en uitvoer. In de Nederlandse Staatscourant van 15 Juli zijn gepubliceerd de Algemene Vergunningen C.D.I.U. 1954/1 en II. Krachtens deze algemene vergunningen kunnen van 1 Augustus a.s. af alle goederen, die wat hun aard, oorsprong en bestemming betreft, onder de bepalingen van de meldingsprocedure vallen, zonder overlegging van documenten aan de douane, worden in- resp. uitgevoerd, voor zover de waarde van de goederen per zending niet hoger is dan f 200.—.

Personalia

Tot buitengewoon hoogleraar aan de onlangs in het leven geroepen afdeling voor opleiding tot Metaalkundig Ingenieur aan de Technische Hogeschool te Delft werd benoemd de heer J. D. Fast, hoofdchemicus aan het Philips Natuurkundig Laboratorium te Eindhoven.

Johan Dierich Fast, die op 5 April 1905 in Den Haag werd geboren, deed aldaar in 1923 eindexamen H.B.S. Nog in datzelfde jaar trad hij in dienst bij de N.V. Philips, waar hij tot assistent in het Natuurkundig Laboratorium werd aangesteld. Tezamen met zijn toenmalige chef, Dr. J. H. de Boer, thans buitengewoon hoogleraar te Delft, slaagde hij er in als eerste de voordien als bros beschouwde metalen titanium, zirconium en hafnium in smeedbare en walsbare toestand te brengen. Gedurende de jaren 1928—1931 kreeg hij de leiding van een kleine fabrieksafdeling, waar titanium en zirconium op semi-fabriekmatige wijze werden bereid.

In 1933 in het Natuurkundig Laboratorium teruggekeerd, wijdde hij zich behalve aan het verder onderzoek van de metalen der titaangroep ook aan de wisselwerking tussen gasen en metalen. Gedurende de oorlogsjaren hield hij zich bezig met fundamentele onderzoeken op het gebied van het electrisch lassen, waarvan de resultaten echter pas na de oorlog werden gepubliceerd. Bovendien schreef hij in die jaren een boek over Entropie.

In 1938 werd hij benoemd tot hoofdassistent, in het jaar daarop tot wetenschappelijk medewerker en in 1951 tot hoofdchemicus aan het Natuurkundig Laboratorium.

* * *

Aan de Vrije Universiteit te Amsterdam zijn geslaagd voor het doctoraalexamen wis- en natuurkunde, hoofdvak scheikunde, de heren A. Middelbeek en J. Smid.

* * *

Aan de Vrije Universiteit van Amsterdam zijn geslaagd voor het doctoraalexamen wis- en natuurkunde, hoofdvak scheikunde, de heren A. Middelhoek en J. Smid; idem, voor het kandidaats-examen wis- en natuurkunde, letter f, de heren A. de Bruijn, H. Maarse, J. Nagel, W. G. de Ruig en J. Strating; idem, is

geslaagd voor het candidaatsexamen wis- en natuurkunde, letter e, de heer C. M. Kooi.

Aan de Universiteit te Groningen is geslaagd voor het doctoralexamen wis- en natuurkunde, hoofdvak scheikunde, de heer C. J. Hogendijk.

Verenigingsnieuws

Mededelingen van het Secretariaat

('s-Gravenhage, Lange Voorhout 5, tel. 110744, postrekening 7680).

Nieuwe leden.

De in het Chemisch Weekblad van 22 Mei 1954 onder 257 t/m 260 genoemde candidaat-leden zijn thans aangenomen als gewone of buitengewone leden van de Koninklijke Nederlandse Chemische Vereniging.

Candidaat-leden.

- 276. Fieggen (W.), chem. cand., Amsterdam-W., J. Banckersweg 4 III; voorgesteld door Prof. Dr. W. van Tongeren te Velsen en Prof. Dr. H. Gerding te Amsterdam.
- 277. Groenhof (J.), tech. stud., Delft, Voldersgracht 16; voorgesteld door Prof. Dr. P. Karsten te Delft en Drs. H. F. W. Kleijn te Amsterdam.
- 278. Knibbe (D. E.), chem. stud., Amsterdam-C., Leidsekade 103; voorgesteld door Prof. Dr. Ir. J. Coops te Amsterdam en Prof. Dr. E. van Dalen te Badhoevedorp.
- 279. Laseur (G. M. W.), chem. cand., Utrecht, Joh. Uittenbogaertstraat 59; voorgesteld door Dr. A. L. Th. Moesveld en Drs. M. J. Voorn, beiden te Utrecht.
- 280. Spanhoff (R. W.), ap., Oss, Kromstraat 11, scheikundige Unilever N.V.; voorgesteld door Ir. W. A. A. Blanche Koelensmid te Oss en Drs. J. A. Leest te Amsterdam.
- 281. Stokvis (C.), chem. cand., Amsterdam-N., Avenhornstraat 50; voorgesteld door Prof. Dr. H. Gerding en Drs. F. Freese, beiden te Amsterdam.

Adreswijzigingen, enz. aan te brengen in de ledenlijst 1954.

- Blz. 32: Bergshoeff (Ir. G.), Zuilen (gem. Utrecht), Burg. Norbruislaan 142 II.
- „ 54: Dijkstra (R.), chem. cand., Bergum, Fr., Lageweg 15.
- „ 56: Evers (J. J. M.), chem. cand., Maastricht, Wilhelminasingel 43.
- „ 64: Gijzen (Ir. J. van), Winschoten, Kastanjelaan 4.
- „ 92: Licht (Ir. J. E.), Djakarta, Java, c.o. B.P.M., Teromol Pos 12.
- „ 113: Resing (Drs. W. L.), Bogor, Java, Djalan Pangrango 7.
- „ 118: Schermerhorn (Prof. Ir. E. J. G.), Amsterdam-Z., Beethovenstraat 148 II.
- „ 123: Smit (Drs. W.), Oss (N.Br.), Palmstraat 56.
- „ 138: Voerman (Ir. J. W. A.), Rotterdam, Schietbaanlaan 12 b.
- „ 149: Zeelenberg (Drs. A. P.), Cambridge, England, 7, Selwyn Gardens, c.o. Fanshawe House.

Chemisch Jaarboekje, Personalia.

Het Chemisch Jaarboekje is aan alle leden en donateurs toegezonden. Men wordt verzocht eventuele aanvullingen en verbeteringen ter kennis van het Secretariaat, Lange Voorhout 5, 's-Gravenhage, te brengen.

Contributie 1954

In de eerste week van Januari van dit jaar werd aan alle leden der Koninklijke Nederlandse Chemische Vereniging een kaart gezonden met het verzoek de over 1954 verschuldigde contributie te storten op postrekening 7680 van de Vereniging te 's-Gravenhage of over te schrijven op de rekening der Vereniging bij de Amsterdamsche Bank te 's-Gravenhage.

Velen hebben gevolg gegeven aan dit verzoek en hebben daardoor werk, tijd en kosten aan de Vereniging bespaard. Maar velen ook hebben zich tot nu toe niet van die plicht gekweten.

Op deze laatste doet het Algemeen Bestuur een dringend beroep om hun contributie over 1954 benevens eventueel verschuldigd abonnement op het Recueil zeer spoedig te betalen.

Hun, die uitstel van betaling tot later in het jaar of om dringende redenen betaling in termijnen wensen, wordt verzocht hiertoe tijdig een verzoek bij het Algemeen Bestuur in te dienen.

De contributie bedraagt:

- f 20.— voor gewone leden in Nederland en de overzeese Rijksdelen benevens Indonesië; Recueil f 10.—.
- f 22.— voor gewone leden in het buitenland; Recueil f 10.—.
- f 10.— voor buitengewone leden (studenten); Recueil f 6.—.
- f 11.— voor gewone leden van de Vlaamse Chemische Vereniging of van de Société Chimique de Belgique¹⁾.
- f 6.— voor studentleden van beide hiervoor genoemde verenigingen¹⁾.
- f 17.— voor leden van het Kon. Instituut van Ingenieurs en van de Nederlandse Natuurkundige Vereniging.
- f 5.— voor huisgenootleden.

De aandacht wordt er op gevestigd, dat leden, die hun maatschappelijke loopbaan beëindigen, op hun verzoek slechts de helft der normale contributie behoeven te betalen en zij, die 40 jaar onafgebroken lid zijn geweest, geheel van contributiebetaling kunnen worden vrijgesteld.

De contributie voor gewone, resp. buitengewone leden der Indonesische Chemische Vereniging (geassocieerd lid van de Kon. Ned. Chem. Ver.) bedraagt in Ned. courant f 10.—, resp. f 5.—¹⁾.

De contributie als geassocieerd lid van de Vlaamse Chemische Vereniging bedraagt voor onze gewone leden 175 B.Frs. (f 13.65) en voor onze buitengewone leden 100 B.Frs. (7.80).

De contributie als geassocieerd lid van de Société Chimique de Belgique bedraagt voor onze gewone leden 200 B.Frs. (f 15.60), voor onze buitengewone leden 75 B.Frs. (f 5.85).

In de contributie van de Société Chimique de Belgique is niet begrepen het abonnement op l'Industrie Chimique Belge. Dit bedraagt voor beide soorten geassocieerde leden 50 B. Frs. (f 3.90).

¹⁾ Men wordt verzocht, voor zover dit vroeger niet is geschied, een verklaring van de Vereniging, waarvan men gewoon lid is, te zenden.

Mededelingen van verwante verenigingen

The Institute of Metals.

Symposium over „The mechanism of phase transformations in metals”, November 1955, Londen.

De Secretaris van „The Institute of metals” Lt. Col. S. C. Guilan, 4 Grosvenor Gardens, London S.W.1, deelt ons mede, dat het „Metal Physics Committee” van het „Institute of Metals” heeft bekend gemaakt, dat in 1955, waarschijnlijk in November, in Londen bovengenoemd eendaags symposium zal worden gehouden.

Het symposium zal uit twee delen bestaan.

1. Transformations which are largely governed by thermal activation (nucleation and growth reactions).
2. Transformations in which thermal activation is less important (martensitic reactions).

Voor beide onderdelen wordt prijs gesteld op overzichten, doch het Comité zal ook gaarne korte originele bijdragen (max. 3000 woorden) ter beoordeling ontvangen.

In deze bijdragen dient op experimentele resultaten en de interpretatie daarvan meer de nadruk te vallen dan op details van de experimentele techniek.

Ieder die een dergelijke korte bijdrage wenst in te zenden wordt verzocht de titel en een korte samenvatting daarvan zo spoedig mogelijk te zenden aan: The Editor „The Institute of Metals”, Grosvenor Gardens, London S.W.1. De volledige manuscripten dienen voor 31 Januari te zijn ingediend.

Mededelingen van verschillende aard

Cyanamid New Product Bulletins.

In de door de American Cyanamid Company uitgegeven „New Product Bulletins” worden zeer uitvoerige gegevens over de fysische en chemische eigenschappen vermeld van nieuwe chemicaliën, zodra die bij deze maatschappij, ev. op bescheiden schaal, verkrijgbaar zijn. De eerste elf bulletins verschenen als Collective Volume I in December 1949, zijn nadien gereviseerd herdrukt en gevolgd door Volume II en III.

Volume I (149 blz. 21.5 × 28 cm) bevat gegevens over: Aryl biguanides, Beta chloropropionitrile. Cyanuric chloride, Dialkyl cyanamides. Dithiobiuret. Glyconitrile. Guanylurea salts, Lactonitrile, Potassium cyanate. Potassium dicyanoguanidine en Succinonitrile.

Volume II (86 blz. 21.5×28 cm) bevat gegevens over: 2-Aminobenzenethiol. Antioxi-dant 2246. Dipropionitriles. 2-Nitro-diphenylamine. Sodium dicyanamide. β -Substituted propionitriles en 3-Substituted propylamines.

Volume III (159 blz. 21.5×28 cm) bevat tenslotte gegevens over: Acrylamide. 3-Aminopropanol. N-tert-Butylacrylamide. N,N-Diallylmelamine. Guanamines. 3,3'-Iminobispropylamine. N,N'-Methylenabisacrylamide. Potassium o,o-diisopropyl dithio-phosphate. Surface active agents BPE and TR en Trialkyl cyanurate.

Deze drie delen zijn aanwezig bij de Afdeling Documentatie, Litteratuuronderzoek en Informatie van de Rijksnijverheidsdienst, Gebouw Octrooi-raad, Willem Witsenplein 6, 's-Gravenhage, tel. 774520-776992 bij welke instantie zij ter leen aangevraagd kun-nen worden.

European Federation of Chemical Engineering.

Studiereis naar het First International Instrument Congress & Exposition, Philadelphia.

14—24 September 1954.

Ter aanvulling van hetgeen over deze studiereis in het Chemisch Weekblad van 17 Juli j.l. blz. 515 werd medegedeeld, wordt er de aandacht op gevestigd, dat voor de boeking van passage hier in Nederland door het Hapag Lloyd Reisbureau het Reisbureau Lissone-Lindeman N.V. is ingeschakeld.

Herhaald moge worden, dat de boeking voor 15 Augustus a.s. dient te geschieden.

XXVIIe Congrès International de Chimie Industrielle.

11—19 September 1954 te Brussel.

Een 12 bladzijden tellend programma van bovengenoemd Congres is thans verschenen. Het vermeldt op de voorpagina, dat een nog uitgebreider programma voor de opening van het congres aan de deelnemers zal worden toegezonden. Vermeld wordt o.a. dat de werkzaamheden zijn verdeeld over 10 groepen, onderverdeeld in 31 secties. De beide laatste dagen zijn gereserveerd voor bezoeken aan wetenschappelijke instellingen en bedrijven.

Op blz. 262, 314, 331 en 499 van het Chemisch Weekblad zijn reeds talrijke bijzonderheden over dit congres opgenomen. Het programma vermeldt thans nog o.a. de volgende op de plenaire zittingen te houden voordrachten:

- 12 Sept. Prof. G. Smets: Haut polymères et réactions chimiques.
13 Sept. R. Navarre: Les conditions et incidences économiques d'une recherche efficace. Quelques exemples de l'oeuvre accomplie par l'Institut Français du Pétrole dans le domaine de la chimie du pétrole.
14 Sept. Prof. A. Lespagnol: Acquisitions récentes dans le domaine de la chimie des médicaments.
15 Sept. Prof. Dr. D. W. van Krevelen: Organisation de la recherche, son rôle dans l'industrie.
16 Sept. L. Hafstad: Réacteurs nucléaires.
C. Hinton: Atomic energy in Great-Britain. A review of the past and plans for the future.

School voor Suikerindustrie.

Geslaagd voor het eindexamen voor de School voor Suiker-industrie te Amsterdam (de Suikerschool) de heren:

J. C. R. Berntsen, P. Broekhof, P. van Bruinessen, D. J. A. Butijn, H. C. Deul, G. B. Droogleevers, C. D. van Es, W. J. Franssen, A. J. Goedkoop, M. Griep, A. J. Haga, A. D. Heide, N. J. Hellebrekers, E. Kelder, B. A. Klooster, J. P. Koomen, A. A. M. van der Maas, J. Mulder, M. R. van Naerssen, M. Piersma, H. J. Poppinga, A. J. H. Rupert, F. A. Schuurmans, H. A. Schwippert, C. H. Söentken, J. M. M. Spuls, W. E. Sterenberg, J. Stierman, W. H. Tan, E. Ph. van der Veen, A. H. Veening, A. E. E. Vissers, J. de Vries, J. C. M. Wiering, M. L. Wolf, J. A. H. M. van de Wijer en H. de Wijn.

Internationale Technische Hulp.

Het Bureau voor Internationale Technische Hulp, Alexanderstraat 14, 's-Gravenhage, vermeldt in zijn maandelijks publicatie van 10 Juli 1954, no. 7 o.a. de volgende aanvragen voor beschikbaarmaking van deskundigen:

- No. 2081 (Bilateraal) Chair of bacteriology. Nigeria.
No. 2083 (Bilateraal) A. Works manager — Pakistan. M.Sc. or degree in chemical engineering.

- B. Chief engineer — Pakistan. M.Sc. in Chemistry or degree in chemical engineering.
C. Works engineer — Pakistan. M.Sc. in Chemistry or degree in chemical engineering.
D. Chief engineer (Sulphate section of ammonium sulphate plant) — Pakistan. At least degree in chemical engineering.

Rijksnijverheidsdienst, Afdeling D.L.I.

Ontvangen antwoorden in het kader van de „Mail Inquiry Service”

Lijst No. 31 — Mei 1954.

Fotocopieën van deze antwoorden kunnen worden besteld bij de Rijksnijverheidsdienst, Afdeling D.L.I., Willem Witsenplein 6, Den Haag. De kosten hiervan bedragen f 0,60 per pagina. Men wordt verzocht bij eventuele bestellingen duidelijk het nummer van het gewenste rapport te vermelden.

Tenzij anders vermeldt zijn alle onderstaande nummers TDR/IR-nummers.

06 *Instellingen, Verenigingen e.d.*

10.068-B (Suppl.) Instituten die kwaliteitscertificaten uitgeven. 9 pag.

31 *Statistiek.*

12.472 Statistische methodes voor kwaliteitsonderzoek (Bibliografie). 3 pag.

546 *Anorganische chemie.*

12.528 Opslaan en afmeten van zwavelzuur, oleum en chloor-sulfonzuur. 2 pag.

620.1 *Materialenkennis, Corrosie.*

12.827 Technologie van kleine deeltjes (meting van de grootte, verkleinen, specifiek oppervlak, enz.). 7 pag.

12.825 Bescherming tegen oxydatie van bandstaal. 3 pag.

12.635 Binnenbekleding voor ijzeren warmwater reservoirs bestand tegen corrosie. 2 pag.

621.9 *Gereedschapswerktuigen, etc.*

12.760 Fabricage van slijpschijven. 4 pag.

12.826 Malen van vaste of pasteuze deeltjes. 3 pag.

12.634 Stofterugwinning in cementfabrieken. 2 pag.

622.3 *Ertsen en Mineralen.*

12.982 De Micaindustrie en -handel. 4 pag.

622.7 *Verwerking van mijnbouwproducten.*

12.180 Floteren van molybdeenerts. 5 pag.

628.5 *Industriële hygiëne.*

12.515 Luchtvervuiling door aluminiumfabrieken. 3 pag.

629.1 *Verkeersmiddelen.*

12.473 Vervoer van meel in bulk. 2 pag.

631.3 *Landbouw.*

12.795 Verwerken van appels en machinerie daarvoor. 4 pag.

637 *Producten der huisdieren.*

11.104 Suppl. Slachten en vleeswaren bereiden. 2 pag.

12.624 Industrieel gebruik van konijnenvellen voor lijm en gelatine. 3 pag.

10.207 Suppl. De invloed van temperatuur en vochtigheidsgraad op het krullen van dierlijk haar. 4 pag.

648 *Schoonmaak, Wasbedrijf.*

12.230 Zeep voor wasserijen. 2 pag.

66 *Chemische Technologie.*

12.308 Reinigen van langzaam lopende zandfilters. 6 pag.

662.7 *Brandstoffen.*

12.403 Fabricage van gas uit olie. 2 pag.

663 *Dranken, Genotmiddelen.*

12.090 Verwijderen van coffeïne uit koffie. 3 pag.

666 *Glas en Ceramiek.*

12.153 Fabricage van vuurvaste buizen van porcelein. 3 pag.

- 12.514 Automatisch persen van steatiet en daarmee verwante keramische werkstukken. 2 pag.
 7.663 Steenfabricage; algemene gegevens. 11 pag.
 12.599 Magnesium oxychloride cement. 3 pag.

669 *Metallurgie.*

- 12.653 Aanbrengen van silicone-lagen op de oppervlakte van plaatmetaal. 3 pag.
 12.405 Apparatuur voor het elektronisch sorteren van metaal. 5 pag.
 12.489 Bedrijfsorganisatie in ijzer- en staalgietereien; smeedbaar ijzer, nodulair ijzer (bibliografieën). 6 pag.
 12.824 Raffinage van goud en zilver. 1 pag.
 11.914 Problemen betreffende galvaniseren (verzinken etc.). 5 pag.
 12.646 Brandweerladders van licht metaal. 2 pag.

674 *Houtindustrie.*

- 12.694 Impregneren van hout. 2 pag.
 12.823 Bibliografie van fabricagemethoden voor kurkplaten e.d. 4 pag.

675 *Lederindustrie.*

- 12.764 Verwerking van afvalleder. 5 pag.

676 *Papier- en kartonindustrie.*

- 12.527 Schimmelwerend papier. 3 pag.

677 *Textielindustrie.*

- 10.068-B (Suppl.) Instituten die kwaliteitscertificaten uitgeven. 9 pag.

Vraag en Aanbod

Plaatsing geschiedt alleen voor leden der Kon. Ned. Chem. Vereniging.

Correspondentie wordt over deze rubriek niet gevoerd: de Redactie, Lange Voorhout 5, 's-Gravenhage, zendt alleen brieven door, waarvoor men *porto insluit*.

Ter overneming gevraagd:

1e plaatsing.

- * Dr. M. E. Stas, Fluoropsparing en fluorvergiftiging.

2e plaatsing.

- * Chem. Abstracts 41 (1947).
 * Boekenooien, De scheikunde v. oliën en vetten.
 Badenhuizen, De chemie en de biologie v. h. zetmeel.
 * J. M. Pool, Waarschijnlijkheidsrekening en haar toepassing op de fouten, 1938.
 * Analytische balans.
 Analytische gewichtendoos.
 Compressor voor blaasvlam.
 Blaasvlambrander.
 Balans van Mohr.
 Refractometer.
 Handcentrifuge.
 * Otto Ungrade, Milchzucker. Seine Fabrikation, Untersuchung und Verwendung. Verlag der Molkerei-Zeitung, Hildesheim.

Ter overneming aangeboden:

1e plaatsing.

- * Recueil 1945, 1946, 1947.

2e plaatsing.

- * Sammlung voor Vergiftigingsfällen (Archiv für Toxikologie) Band 14, deel 1 t/m 8 (1953—1954).
 * Perfumery and Essential Oil Record, 1951, 1952 en 1953.
 Am. Perfumer 1951 (excl. no. 1, 4 en 10), 1952 en 1953.
 R. W. Moncrieff, The chemical senses, 1951.
 Perfumery and essential oil record. Annual directory and buyers guide, 1953.
 * F. Seitz, Darstellung v. Vitaminpräparaten, 1939, 205 p.
 L. Gênevois, Metabolisme et fonctions des cellules, 1931, 118 pp.
 H. C. Sherman, Chemistry of food and nutrition, 5 ed. 1938, 640 pp.

De enige van een inzender afkomstige opgave of de eerste van een serie van eenzelfde inzender afkomstige opgaven is met een ster gemerkt.

Reflectanten kunnen daardoor volstaan met insluiting van eenmaal porto voor doorzending van brieven welke betrekking hebben op van eenzelfde inzender afkomstige opgaven.

Aangeboden betrekkingen

Zie de advertenties in no. 29.

Bij de Koninklijke Industriële Maatschappij voorheen Noury & Van der Lande N.V. te Deventer bestaat gelegenheid tot plaatsing van een bij voorkeur jongere scheikundige (Dr., Ir. of Drs.) of apotheker voor het ontwikkelen van analyse-methodes in het bijzonder op pharmaceutisch gebied.

Bij het Centraal Instituut voor Voedingsonderzoek T.N.O. Afd. Graan-, Meel- en Broodonderzoek, Lawickse Allee 15, Wageningen kan worden geplaatst een jong scheikundige (Dr., Drs. of Ir.) voor het verrichten van fysisch-chemisch en bio-chemisch researchwerk.

Het Nederlands Instituut voor Zuivelonderzoek te Ede vraagt een bacterioloog (Dr., Drs. of Ir.) bij voorkeur met research-ervaring op zuivel- of aanverwant gebied.

Gevraagde betrekkingen

- 860: Chemisch doctorandus zou gaarne zijn vrije tijd productief maken, liefst in het Westen van het land.
 867: Chemisch ingenieur, doctor in de technische wetenschap, 58 jaar, met grote binnen- en buitenlandse ervaring in leidende functies op verschillend gebied, zoekt werkkring.
 870: Scheikundig ingenieur met jarenlange ervaring op levens-middelengebied, meer speciaal oliën en vetten, ook werkzaam geweest op ander gebied, zoekt werkkring.
 876. Dr. Scheikunde, met veelzijdige twintigjarige ervaring, heeft nog een dag per week beschikbaar voor een adviserende functie.
 878. Scheikundig ingenieur met grondige ervaring verleent adviezen over kleurcarbolineum; papier, carton en de verwerking daarvan; plastictoepassingen; insecticiden, bouwmaterialen, turf, vloerbedekkingen. Belangrijke recepturen kunnen verstrekt worden.
 880. Afstuderende chemicus zou gaarne de vrije tijd tussen zijn doctoraalexamen en militaire dienst (Juli, Augustus en September) productief maken.
 881. Chem. Drs., gerepatriëerd na veeljarig verblijf in Indonesië (suikerindustrie) zoekt een betrekking bij voorkeur management, organisatie of advies, eventueel gedeeltelijke werkring of tijdelijke werkzaamheden.

Agenda van vergaderingen

- 25 Juni—19 September: Rijksmuseum voor de Geschiedenis der Natuurwetenschappen. Tentoonstelling „2½ eeuw microscopie”. Zie Chem. Weekblad pg. 447.
 19 t/m 21 Juli: Zomervergadering van de Kon. Ned. Chem. Vereniging (Arnhem). Zie Chem. Weekblad pg. 222 en 425.
 21 Juli: Sectie voor Fysische en Kolloïdchemie (Arnhem). Zie het programma in Chem. Weekblad pg. 497.
 21 Juli: Ned. Keramische Vereniging (Arnhem). Zie het programma in Chem. Weekblad pg. 497.
 21 Juli: Sectie voor Organische Chemie (Arnhem). Zie het programma in Chem. Weekblad pg. 463.
 21 Juli: Sectie voor Analytische en Microchemie (Arnhem). Zie het programma in Chem. Weekblad pg. 446.
 21—30 Juli: Union Internationale de Cristallographie (Parijs). Zie Chem. Weekblad pg. 348 en 397.

Voor de agenda van later in 1954 vallende, in het Chemisch Weekblad aangekondigde, bijeenkomsten zie pg. 448.

Voor de agenda's van belangrijke buitenlandse bijeenkomsten of bijeenkomsten met internationaal karakter zie pg. 190 t/m 192, 224 en 350 t/m 352.