

CHEMISCH WEEKBLAD

ORGAAN VAN DE NEDERLANDSCHE CHEMISCHE VEREENIGING EN VAN
DE VEREENIGING VAN DE NEDERLANDSCHE CHEMISCHE INDUSTRIE

Hoofdredacteur: Dr. W. P. JORISSEN, Leiden, 11 Hooge Rijndijk, Telefoon 1449.

Redactie-Commissie: Dr. G. L. Voerman, Dr. A. J. C. de Waal, D. van der Want, scheik. ing., Prof. Dr. H. I. Waterman, scheik. ing.

D. B. CENTEN's Uitgevers-Maatschappij, Amsterdam, O.Z. Voorburgwal 115, Telefoon 48695.

INHOUD: Mededeelingen van het Algemeen Bestuur der Nederlandsche Chemische Vereeniging. — Gevraagde en aangeboden betrekkingen. — Dr. J. M. Bijvoet, Uitkomsten van het Röntgenonderzoek voor kristal-molecuul- en atoombouw. — Boekaankondiging. — Chemische kringen. — Personalialia, enz. — Ingezonden. — Vraag en aanbod.

MEDEDEELINGEN VAN HET ALGEMEEN BESTUUR DER NEDERLANDSCHE CHEMISCHE VEREENIGING.

Aangenomen als lid:

A. G. van den Broek, scheik. ing., Rotterdam, Schietbaanlaan 91b.

Candidaat-lid:

Mej. Dr. C. Ch. J. Fontein, Leiden;
voorgedragen door Drs. G. Berkhoff Jr. te Leiden en Dr. A. Tasman te 's-Gravenhage.

Candidaat-buitengewoon lid:

J. A. Filedt Kok, chem. cand., Amsterdam, Nassaukade 356;
voorgedragen door Prof. Dr. J. P. Wibaut en Dr. E. J. van der Kam te Amsterdam.

Adresveranderingen:

J. Al, scheik. ing., Amsterdam C., Prinsenstraat 11, ing. b. d. B. P. M.

Dr. L. A. van Bergen, Breda, 2e Muntstraat 2.

D. Cannegieter, chem. cand., Amsterdam, P. C. Hooftstraat 107 II.

L. R. van Dillen, scheik. ing., Djember (Java), ass. Besoekisch Proefstat.

W. L. ten Hoopen, chem. cand., Utrecht, Obrechtstraat 7bis.

F. Kortlandt, scheik. ing., Martinez near San Francisco (Calif. U. S. A.), c/o Shell Cy. of California.

H. L. Matthijsen, scheik. ing., Bilthoven, Obrechtlaan 50.

G. M. Minnema, scheik. ing., Heerenveen.

G. van Nederveen, cand. scheik. ing., Delft, Laan van Overvest 52, p/a Mej. J. Snellen.

W. Scholten, chem. cand., Amsterdam, P. C. Hooftstraat 107 II.

D. A. Tholen, scheik. ing., Doorn, Kampweg 102.

Gevraagde en aangeboden betrekkingen.

Aangeboden betrekkingen:

Hun, die betrekkingen aanbieden, wordt vriendelijk verzocht, aan de Redactie kennis te geven, indien de sollicitatie is gesloten of de betrekking is vervuld.

Aan het Milchwirtschaftliche Institut te Kiel is plaats voor een jong physico-chemicus of een physicus. Inlichtingen zijn te verkrijgen aan den Keuringsdienst van Waren te Amsterdam, Keizersgracht 782.

Aan het Laboratorium voor Analytische Chemie der Technische Hoogeschool, vacceert de betrekking van assistent. Interesse in de keramiek is gewenscht; mannelijk technoloog geniet de voorkeur. Schriftelijk aan te melden bij Prof. Dr. C. J. van Nieuwenburg te Delft.

In het „Journal des fabricants de sucre” van 3 Sept. 1927 komt een advertentie voor (No. 2310), waarin een scheikundige

wordt gezocht, die volkomen op de hoogte is van de techniek van het ontkleuringsproces door middel van actieve kool. Onder vermelding van het nummer der advertentie zich te wenden tot de administratie van bovengenoemd tijdschrift, Rue de Richelieu 3, Paris (I).

Voor de Chr. A. M. S. te Batavia (driejarige kopschool boven de M. U. L. O., dus overeenkomende met de hoogste klassen vijfjarige H. B. S. wiskundige richting), die 1 Juli 1.1. te Batavia geopend werd, zullen door verderen uitgroei der school voor den op 1 Juli beginnenden cursus 1928—1929 noodig zijn: een leeraar voor wis-, natuur- en werktuigkunde of voor scheikunde- en werktuigkunde. Salaris volgens rijksregeling (400 tot f 1100 per maand; na een jaar f 50 verhooging en dan elke twee jaar f 75. Dienstjaren in Nederland tellen grootendeels mee). Zij, die voor een benoeming in aanmerking zouden willen komen, worden verzocht, zich schriftelijk te wenden tot den secretaris der commissie van bijstand in Nederland Dr. H. C. Rutgers, „Hardenbroek”, Driebergen.

Gevraagd bij de Gemeentewaterleidingen van Amsterdam voor tijdelijk een scheikundig ingenieur-bacterioloog. Schriftelijke sollicitaties vóór 23 October in te dienen bij de Directie, Nieuwe Heerengracht 49, Amsterdam.

De N. V. Polak en Schwarz's Essencefabrieken te Hilversum vraagt voor haar analytisch laboratorium ervaren analytici, in staat zelfstandig te werken. Zij die met de analyse van ether. oliën en chemische producten bekend zijn, genieten den voorkeur. Uitv. uitsluitend schriftelijke sollicitaties met opgave van verlangd salaris, vakkennis etc. aan de Afd. Personeel te Hilversum.

De Bat. Petr. Mij te 's-Gravenhage zoekt meerdere scheikundige ingenieurs ten behoeve van hare bedrijven in overzeesche gewesten. Sollicitaties in te zenden aan het Lab. te Amsterdam (N).

Gevraagde betrekkingen:

54. *Chemicus*, diploma scheik. ing. 1925, 1 jaar praktijk als laboratoriumchef, minerale oliën en petroleumproducten, zoekt werkkring.

55. *Doctor in de scheikunde* (1926), 2 jaar assistentspraktijk, wenscht werkkring; voorkeur voor wetenschappelijk-technisch onderzoek.

57. *Doctor in de chemie*, 25 jaar, zoekt betrekking, ook in buitenland of Indië.

59. *Vlaamsch chemicus*, doctor in de chemie, Universiteit van Luik, met Oktober a.s. vrij, zoekt betrekking in Nederlandsche onderneming, liefst wetenschappelijk onderzoek.

60. *Scheikundig ingenieur*, diploma Delft 1922, 4 jaar bedrijfs- en laboratoriumpraktijk in Indische suikerfabrieken, zoekt werkkring, ook buiten Nederland, mits geen Indië.

Voor vacatures raadplege men ook steeds de rubriek „Personalialia, enz.” en de advertenties.

Dr. A. D. DONK, secretaris-penningmeester,
Verspronckweg 100, Haarlem, telef. 12928.

539.26₁ UITKOMSTEN VAN HET RÖNTGEN- ONDERZOEK VOOR KRISTAL-MOLECUUL- EN ATOOMBOW *)

door
 J. M. BIJVOET.

De kristalanalyse met Röntgenstralen geeft ons, zooals Dr. Kolkmeijer heeft uiteengezet **), van een kristal niet alleen de grootte der elementaircel, maar de beschouwing der diffractie-intensiteiten leidt tot een volledige topographie der atomen in het kristal, tot de stereoformule van het kristal. Langs dezen weg verkregen bevat het ruimte-beeld niet het min of meer willekeurige, dat chemisch afgeleide stereoformules door de daarbij gebruikte onderstellingen steeds aankleeft.

Een groot aantal kristallen is sinds von Laue's ontdekking onderzocht, waarbij het belangrijkste werk wel verricht is door de beide Bragg's.

Een paar voorbeelden: In het reguliere koper (fig. 1a) liggen de deeltjes in de hoekpunten en middens der zijvlakken van een kubisch net. Voor atoom-

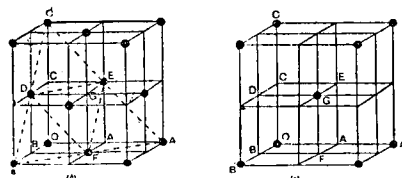


Fig. 1a. Structuurtype: kubus met gecenterde zijvlakken. Fig. 1b. Structuurtype: gecenterde kubus.

bollen is dit een dichtste stapeling, zooals fig. 2 doet zien. In NaCl (fig. 3) zijn twee dergelijke roosters, resp. van Na- en Cl-deeltjes in elkaar geschoven. Fig. 4 toont voor het trigonale calcië een analoë rangschikking voor de Ca- en CO₃-groepen. Ten-

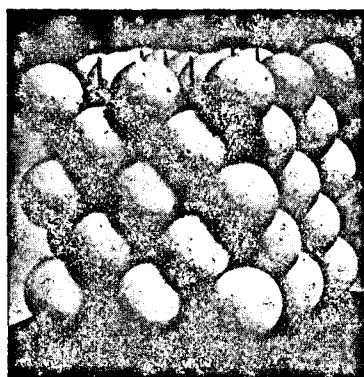


Fig. 2. Dichtste kubische stapeling van bollen.

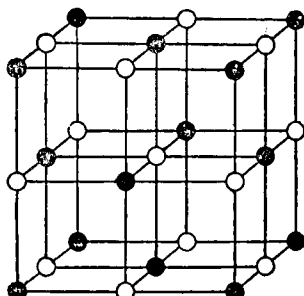


Fig. 3. NaCl-structuur.

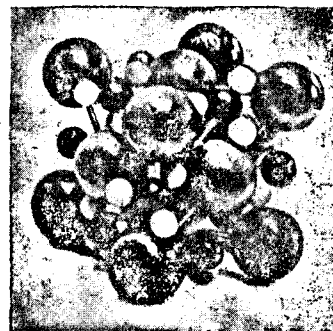
slotte naast deze eenvoudige, reeds in 1914 afgeleide, structuren, een der laatste en ingewikkeldste, van beryl, Be₃Al₂Si₆O₁₈ ¹⁾. Dit model bevat 7 kristallografisch onbepaalde parameters; dat dergelijke struc-

*) Voordracht, gehouden op het XXIIe Natuur- en Geneeskundig Congres.

**) N. H. Kolkmeijer, Chem. Weekblad 24, 498 (1927).

¹⁾ W. L. Bragg en J. West, Proc. Roy. Soc. III, 691 (1926).

turen bepaald kunnen worden, geeft een beeld van het kunnen der Röntgenanalyse, zij het ook, dat zij bij



Ca = Ca • = C O = O.

Fig. 4. Structuur van calcië CaCO₃.

een dergelijke ingewikkeldheid alleen in handen der Bragg's ontwarbaar schijnen.

Natuurlijk zullen wij niet willen blijven staan bij de topographie, maar de modellen willen benutten om iets te weten te komen over de krachten, die in het kristal tusschen de atomen optreden. In de moleculen van gassen, vloeistoffen en opgeloste stoffen toch zullen deze krachten van denzelfden aard zijn en haar kennis zal ten slotte het geheele chemisch gebeuren moeten kunnen verklaren en voorspellen. Iets uitvoeriger zal ik aanstonds nagaan, wat voor

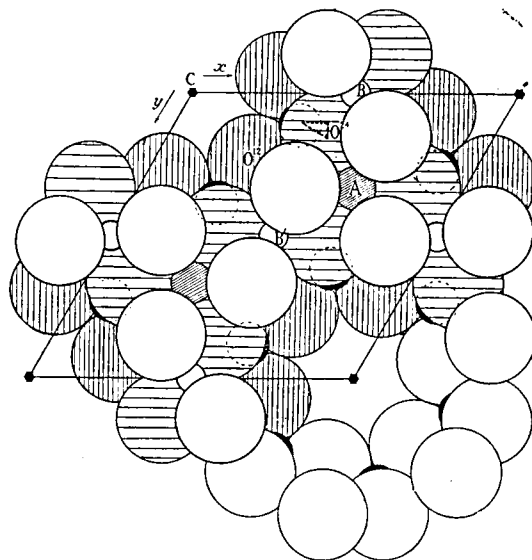


Fig. 5.—Diagram of Beryl Structure, viewed parallel to c axis, showing positions of half the atoms in the unit cell.

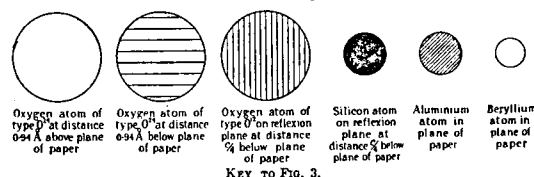


Fig. 5. Structuur van beryl, Be₃Al₂Si₆O₁₈.

de polaire binding uit eenige typen van kristallen is afgeleid en op den bouw van vrije moleculen toegepast. Dit is het werk van Born en zijn leerlingen.

Eerst wil ik echter een paar toepassingen der Röntgenanalyse de revue laten passeeren, om U het practische gebruik der analyse in de dagelijksche chemie te toonen.

In de analytische chemie kan één Röntgen-opname een volledige kwalitatieve analyse leveren²⁾. Daartoe (fig. 6) wordt de te onderzoeken stof gesmeerd op der antikathode van een Röntgen-buis, welke van speciale constructie moet zijn, om gemakkelijk verwisselen der antikathode toe te laten. De electronen, welke bij het werken der buis de antikathode treffen, doen bij het botsen met de atomen der opgesmeerde stof deze hun karakteristieke Röntgenstraling uitzenden. Deze straling wordt dan door reflectie tegen een kristal in een spectrum uitgespreid: hoe zwaarder

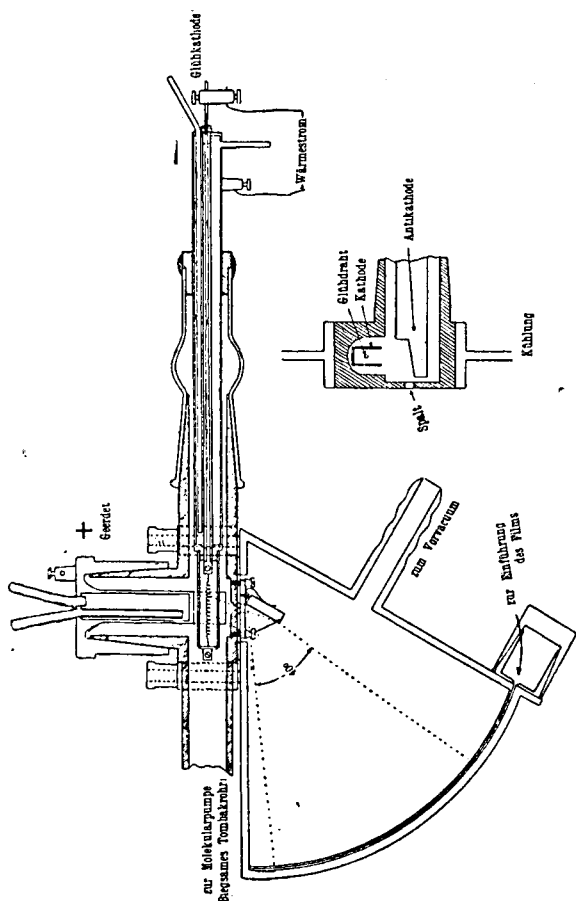


Fig. 6. Röntgenspectrometer voor analytisch onderzoek.

atoom, des te harder karakteristieke straling (kleiner golflengte), des te kleiner terugkaatsingshoek. Met behulp van een schaal (fig. 7) kunnen bij de waargenomen terugkaatsings-richtingen direct de bijbehorende elementen afgelezen worden; zoo bevatte dus b.v. praeparaat IV van fig. 7 magnesium en aluminium. Zooals bekend, is op deze wijze de aanwezigheid van nog onbekende elementen (b.v. van het hafnium door Prof. Coster) gevonden uit het optreden hunner karakteristieke Röntgen-straling. De golflengte voor een element is n.l. uit zijn rangnummer te voorspellen.

Deze analyse-methode is slechts moeilijk voor quantitative bepalingen te gebruiken (bezwaar o.a. het verdampen der stoffen van de antikathode). Voor kwalitatieve analyses heeft zij haar algemeene bruikbaarheid vóór, nadeelen o.a. in haar ongevoeligheid. Deze wijze van analyseeren blijkt in chemische laboratoria niet snel in te burgeren. Dit zal wel moeten worden toegeschreven — naast het benodigd zijn der Röntgen-installatie — aan de moeilijkheden,

die het aanvankelijk mede brengt, een niet afgesmolten Röntgenbuis (de antikathode moet immers verwisselbaar zijn) met voldoende vacuum te laten werken.

In de fasenleer doet zich vaak de vraag voor, of een stof een mengkristal, verbinding of conglomeraat der componenten is. Om dit te beslissen,

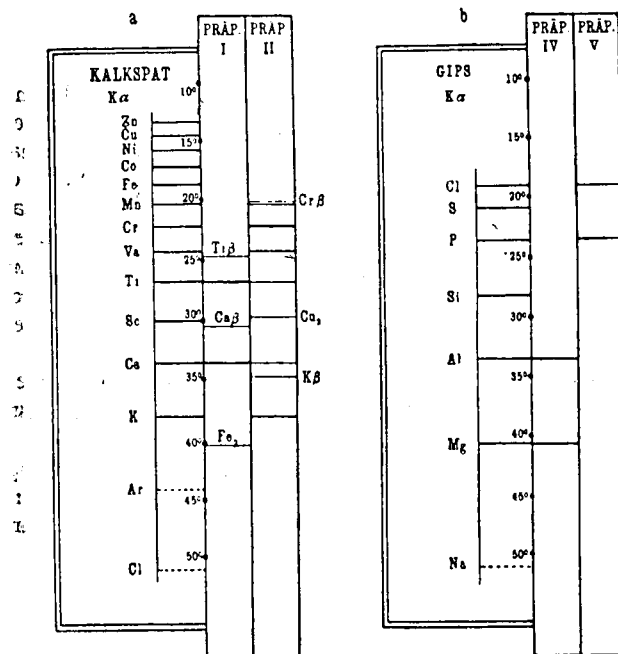


Fig. 7. Schaal van den spectrometer, ter directe aflezing der elementen bij hunne diffractierichtingen.

kan één Röntgen-analyse het geheele phasentheoretische onderzoek van smelt of ternaire figuur vervangen. Een conglomeraat geeft n.l. beide Röntgenogrammen der componenten te samen, een verbinding een eigen Röntgenogram, geheel verschillend van dat der componenten. Een mengkristal een Röntgenogram, waarvan elke reflectie inligt tusschen de overeenkomstige der componenten. Deze laatste uitkomst der Röntgen-analyse toonde ook den aard van den bouw der mengkristallen: in een mengkristal zijn de gemengde atoomsoorten op één net gerangschikt, meestal in toevallige onderlinge verdeling.

Een zeer eenvoudig voorbeeld, waarin de Röntgenogram tusschen verbinding en mengsel besliste³⁾: In

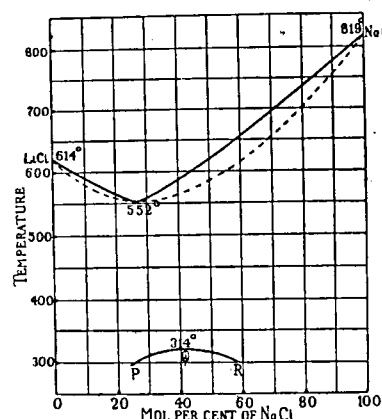


Fig. 8a. T-x diagram van het stelsel LiCl-NaCl.

de mengkristallen, welke bij het stelsel LiCl-NaCl

²⁾ M. Siegbahn, A. E. Lindh en N. Stenstrom, Z. Physik 4, 61 (1921).

³⁾ A. Smits, J. Elgersma en M. E. Hardenberg, Rec. trav. chim., 43, 671 (1924).

uit de smelt komen, treedt bij afkoeling in de punten der in fig. 8a aangegeven kromme een warmte-effect op. De ligging van het maximum geeft als mogelijke oorzaak het optreden eener verbinding $2\text{LiCl} \cdot \text{NaCl}$. De afgekoelde smelt dezer samenstelling nu gaf het middelste der in fig. 8b afgebeelde Röntgenogrammen. Dit blijkt de som der onder en boven afgebeelde

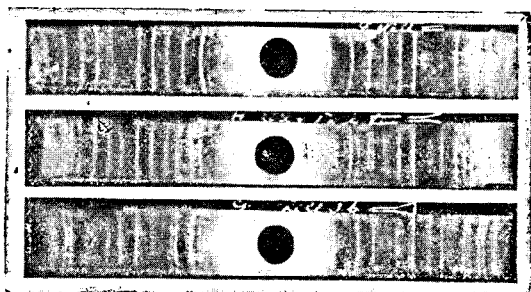


Fig. 8b. Poederopnamen resp. van NaCl, $2\text{NaCl} + \text{LiCl}$ (mengsel) en LiCl.

Röntgenogrammen van LiCl en NaCl. De afgekoelde massa blijkt dus een mengsel van LiCl en NaCl te zijn en het warmte effect uit fig. 8a dus door ontmenging, en niet door vorming eener verbinding, veroorzaakt.

Zoo is in de laatste jaren, vooral in Duitschland en Amerika, veel werk besteed aan onderzoek van het stelsel Fe—C. Door de weinige scherpte der Röntgeninterferenties is hier echter de interpretatie nog zeer onzeker, vooral wat de martensiet-structuur betreft. In 1926 is door Harvard University aan 23 ijzer- en Röntgenspecialisten hun meening over de martensiet-structuur gevraagd. De antwoorden blijken ongeveer het geheel der mogelijkheden te omvatten! Wat het zuivere ijzer betreft, heeft de Röntgenanalyse (fig. 9), geleerd, dat van de vier modificaties zoowel α -, als β -, als δ -ijzer gekristalliseerd zijn in gecenterde kuben, γ -ijzer in kuben met gecenterde zijvlakken. (Het warme-effect bij den overgang α - β waargenomen is dus niet uit het Röntgen-model te vatten). Men ziet hier bij de in gecenterde kuben kristalliserende modificatie het bijzondere, dat bij een lage temperatuur stabiele modificatie bij hooger

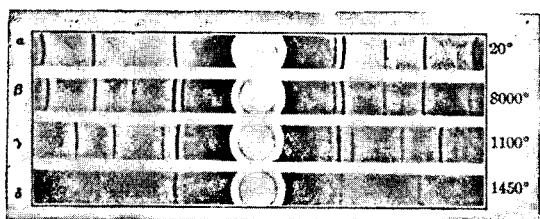


Fig. 9. Röntgenogrammen van de verschillende ijzer-modificaties (Westgren).

temperatuur, na metastabiel geworden te zijn, nogmaals als stabiele te voorschijn komt.

In de kolloïdchemie is voor sommige kolloïden hun micro-kristallijne structuur bewezen uit de overeenstemming van hun Debye-Scherrer-diagram met dat van de gekristalliseerde stof. Hoe bij afnemende grootte der deeltjes de breedte der diffractielijnen toeneemt, ziet men duidelijk uit fig. 10⁴⁾. Hier behooren

de Röntgenogrammen bij drie verschillende SnO_2 -praeparaten, wier deeltjes-grootte resp. 10^{-3} — 10^{-6} , $2 \cdot 10^{-6}$ en $5 \cdot 10^{-7}$ cm. bedraagt, of, uitgedrukt in celribben, van de grootte orden 1000, 50 en 10 is. Het tweede praeparaat heeft een korrelgrootte, weinig onder die, waarbij de scherpte der lijnen begint af te nemen; het laatste geeft de grens van nog zicht-

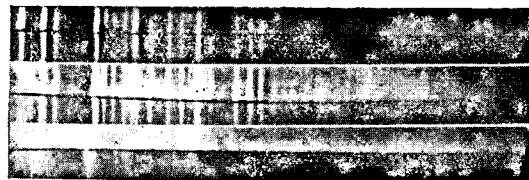
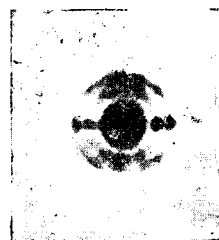


Fig. 10. Poederopnamen van drie SnO_2 -praeparaten van afnemende korrelgrootte.

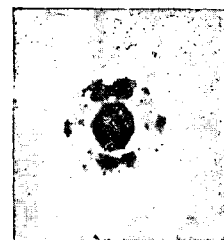
baar diffractie en komt overeen met uiterste colloïdale dispersie. Debye en Scherrer leidden uit de breedte der diffractielijnen voor een goudsol een deeltjes-grootte van slechts vier of vijf celribben af.

In het metallografisch onderzoek wordt de Röntgenanalyse veel toegepast. Met haar kan gevolgd worden, wat zich bij rek, harden enz. van metalen afspeelt. Het Röntgenogram toont oriëntering en grootte der kristaldeeltjes.

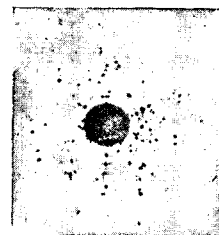
Men ziet in fig. 11 het Röntgenogram van gewalst tin met wazige vlekken, gelegen als bij een draaikristal opname; dit toont, dat de kristaldeeltjes bevoorrecht georiënteerd en klein zijn. De bij liggen optredende rekristallisatie doet, blijkens de verspreiding der interferentie-stippen, die daarbij in het Röntgenogram



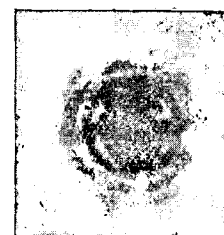
a. Na het walsen.



b. Na 1 dag liggen.



c. Na 18 dagen liggen.



d. Na 8 dagen liggen bij 50° .

Fig. 11. Invloed van walsen bij tin. (Nishikawa en Asaharo).

optreedt, weer alle kristaloriënteringen ontstaan, waarbij nu de scherpte der stippen — elk van één kristalletje afkomstig — op grooter kristalletjes wijst.

Aangevangen is ook het Röntgenonderzoek van katalysatoren⁵⁾. Zooals bekend, wordt bij het Haberproces de ijzer-katalysator verkregen door reductie van magneniet. Wordt dit oxyde gesmolten met een z.g. promotor, als hoedanig dienst kan doen een mengsel van K_2O en Al_2O_3 of bij Fe_3O_4 , dat FeO

⁴⁾ G. L. Clark, Applied X-Rays, 182; Mc. Graw Hill Book Company, New-York, 1927.

⁵⁾ R. W. G. Wyckoff en E. D. Crittenden, J. Am. Chem. Soc. 47, 2866 (1925).

bevat, Al_2O_3 alleen, dan wordt na reductie een veel actiever katalysator verkregen. Tusschen zuiver en gepromoveerd ijzer werd Röntgenanalytisch geen verschil gevonden. Uit Röntgen-opnamen bleek echter wel, dat het zuiver ijzer bij verhitting in grooter kristallen overgaat, het gepromoveerde ijzer niet. De werking van den promotor zal hier dus wel zijn het voorkomen van de afname van het katalyserend oppervlak. Röntgen-analyses van het katalysator-materiaal vóór reductie wijzen erop, dat katalysator en promotor(s) vóór de reductie mengkristallen vormen ($\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{FeO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Na}_2\text{OAl}_2\text{O}_3$), waardoor zij na reductie innig gemengd zijn. In andere gevallen is echter tevergeefs een afhankelijkheid van de activiteit van den katalysator van de fijnheid van verdeling gezocht. Op dit gebied zijn praktisch en theoretisch uiterst belangrijke vragen op te lossen, waarbij de Röntgenanalyse wellicht goede diensten zal kunnen bewijzen; immers, zij geeft voor den katalysator aanwijzing omtrent de ligging der atomen, de grootte der deeltjes, het, al of niet voorkomen van mengkristallen e.a. Daarentegen is het zeer twijfelachtig, of zij iets zal kunnen aantoonen over de belangrijke vraag naar de structuur der aan den katalysator geadsorbeerde lagen.

Verder heeft het Röntgen-onderzoek nog vele „amorphe” stoffen als mikrokristallijn bewezen. Zoo hebben Debije en Scherrer het diagram van amorphe kool, voor wat de plaats der interferentielijnen betreft, gelijk aan dat van grafiet gevonden. In de plaats der scherpe grafietlijnen zijn echter breede intensiteitsmaxima gekomen. Amorphe kool zou niets anders zijn dan grafiet in kristalletjes van slechts ongeveer 30 atomen groot. Eenige latere onderzoekers nemen echter ook werkelijk-amorphe kool aan⁶⁾. Vele twijfelachtige modificaties, slechts op verschillen in kleur en dichtheid aangenomen, zijn als identiek met andere modificaties of als mengels aangetoond. B.v. van HgS blijkt slechts één roode, trigonale modificatie (cinnaber) en één zwarte, reguliere (meta-cinnaberiet, „amorph” HgS) te bestaan⁷⁾. Voorts kan de Röntgen-analyse uit hare meting der netparameters nauwkeurig de dichtheid en uitzettingscoëfficiënten van stoffen bepalen. Ook al zijn deze met andere gemengd; een eenvoudig mengsel toch geeft de ongewijzigde Röntgenogrammen der bestanddeelen.

Een paar andere toepassingen tenslotte van de Röntgen-analyse kunnen wij noemen in het onderzoek naar de echtheid van diamanten, paarden en zelfs schilderijen.

Gaan wij nu na, wat uit den kristalbouw is af te leiden omtrent de krachtsbewerking tusschen dedeeltjes.

Reeds oud is het idee, dat in een verbinding de samenstellende atomen elkaar zouden aantrekken wegens tegengestelde ladingen (Berzelius). Moeilijkheden gaf vooral de organische chemie, waar electropositieve en electronegatieve atomen elkaars plaats blijken te kunnen innemen. Vervolgens is men tusschen heteropolaire en homopolaire binding onderscheid gaan maken (Abegg). Alleen bij de eerste — kortweg polaire binding genoemd — zou de aantrekking tot de kracht tusschen tegengestelde ionladingen, volgens

⁶⁾ G. L. Clark, l.c., 177.

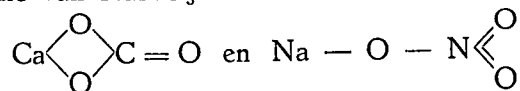
⁷⁾ N. H. Kolkmeijer, J. M. Bijvoet en A. Karssen, Verslag Akad. Wetenschappen 33, 828 (1924).

de oude voorstelling van Berzelius, terug te voeren zijn. Deze wijze van binding zou b.v. bij de zouten voorkomen, welke ook in opgelosten toestand in de vrije ionen dissocieeren. Kossel heeft het beeld der polaire binding verder uitgewerkt: de atomen hebben het streven, door afgifte of opnamen van electronen (electropositieve, resp. electronegatieve elementen) hun buiten-schaal te completeren tot een edelgas-configuratie. De electrostatische aantrekking tusschen deze ionen is de oorzaak van den samenhang in molecule of kristal⁸⁾.

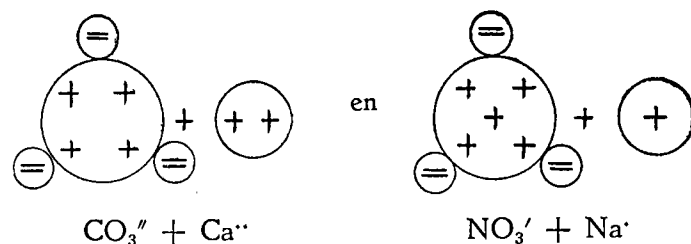
In vele, ons door de Röntgen-analyse gegeven kristalmodellen blijkt reeds dadelijk kwalitatief overeenstemming met deze opvatting.

Beginnen wij echter bij de geometrisch zoo eenvoudige metaalroosters, dan blijkt hier het allermint bekend over den samenhang en de rol, welke daarbij de valentie-electronen spelen. Men heeft electronen en metaalionen wel als gelijkwaardige structuurelementen in het net opgevat, waarbij de tusschenvoeging van het electronennet de kuben-met-gecenterde-zijvlakken-structuur doet overgaan in het NaCl-type (verg. fig. 1 en 3). Het beeld is verworpen, omdat voor die metalen, welke in gecenterde kuben kristalliseeren, (fig. 1b) zulk een electronennet niet zou zijn aan te brengen⁹⁾. Dit bezwaar bleek bij een Röntgenanalytisch onderzoek van lithium niet steekhoudend⁹⁾. Alleen door zeer nauwkeurige intensiteitsmetingen aan lichte metalen zal de Röntgen-analyse hier misschien verder iets kunnen bijdragen.

Voor het NaCl-model (fig. 3) gaf de Röntgen-analyse de afwisseling op onderling gelijken afstand van Na- en Cl-deeltjes. Dat dit geladen deeltjes (ionen) zijn, heeft de Röntgen-analyse eerst in den allerlaatsten tijd buiten twijfel kunnen bewijzen, maar was reeds zeker op grond van andere gegevens, o.a. uit het feit, dat de eigentrillingen dezer deeltjes zich optisch doen merken (reststralen) en, zooals we onder zullen zien, uit het succes der quantitatie berekeningen, welke zich op de voorstelling van het ionennet baseeren. Het calciëet- (CaCO_3) model (fig. 4) geeft de groepen Ca en CO_3 in aan NaCl analoge groepeerings. Geheel gelijk aan deze calciëet-structuur is die van NaNO_3 . Uit niet-ionen formules als



schijnt het vreemd, dat er geen verschil in bouw zou bestaan tusschen deze zouten resp. van het 2- en 1-waardige metaal. Duidelijk blijkt daarentegen de analogie uit de ionenformules volgens Kossel:



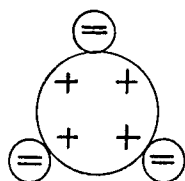
⁸⁾ Van de homopolaire binding (tusschen neutrale atomen) is nog ongeveer niets bekend; deze zou meer ingewikkeld zijn door versmelting der elektronen-systemen van beide atomen.

⁹⁾ F. Haber, Sitzb. preuss. Akad. Wiss. 1919, 1001; N. W. Meissner, Jahrb. Radioakt. und Elektronik. 15, 267 (1921).

¹⁰⁾ J. M. Bijvoet en A. Karssen, Verslag Akad. Wetenschappen Amsterdam 29, 1208 (1921).

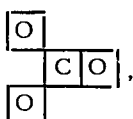
¹¹⁾ R. J. Havighurst, Phys. Rev. 29, 1 (1927).

Bekijken we in het calcië-model de structuur der CO_3 -groep, in verband met de theorie van Kossel en de octet-theorie van Langmuir: De eerste geeft



met drie gelijkwaardige zuurstof-

ionen, Langmuir denkt zich de bouw



waarbij de drie zuurstofatomen niet gelijkwaardig zijn. Het door Bragg gegeven calcië-model is met het eerste beeld in overeenstemming *).

Eigenaardige bouw geeft de Röntgen-analyse voor beryl $\text{Be}_3\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{18}$ (zie fig. 5). Hier vinden wij in het kristal niet de verwachte SiO_3 -groepen, doch een Si-ion is, als in een ortho-silicaat, tetraëdrisch omringd door vier zuurstofionen, waarvan twee gemeenschappelijk zijn aan twee SiO_4 -groepen.

De kristalbouw van complexe zouten, b. v. K_2PtCl_6 ¹¹⁾, bevestigt op treffende wijze de voorstelling, door Werner voor den bouw deze moleculen gegeven. Fig. 12 doet zien, hoe de chloorionen het

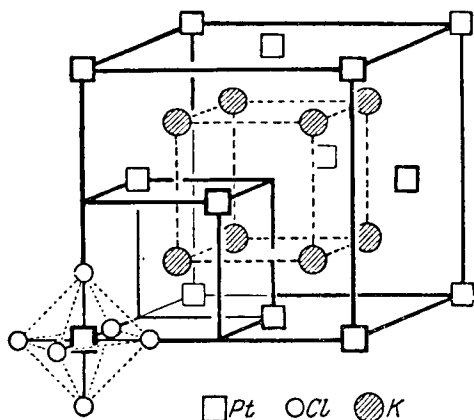


Fig. 12. Kristalstructuur van K_2PtCl_6 .

platina coordinatief omringen, precies op de wijze, door Werner voorspeld. Hieromheen liggen dan de K-ionen. De K- en PtCl_6 -ionen vormen een ionennet van het vloeispaat-type. Alleen in het kristal natuurlijk zijn ook de kaliumionen coordinatief omringd.

Terwijl ook quantitatief bij kristallen Born en zijn leerlingen goede resultaten bereikten bij het berekenen van kristalgrootheden (eigen frequenties e.d.) op grond der electrostatistische theorie, was voor den bouw van vrije moleculen reeds onmiddellijk kwalitatief te zien, dat deze grondslag tot geheel onaannemelijke conclusies leidde. En niet alleen zou voor de chemie de aflezing der atoomkrachten uit de kristalmetingen haar grootste belang hebben door haar toepassing op den moleculbouw (immers de vrije moleculen spelen bij de chemische reacties de grootste rol), maar

^{*}) Misschien zijn er echter aanwijzingen, dat de kristallografische symmetrie lager is dan het Bragg'sche model geeft; hierop zou n.l. het aantal ultrarode frequenties der CO_3 -groep wijzen (C. Brester, Dissertatie, Utrecht, '24; P. P. Ewald, Z. Krist. 61, 14 (1925)).

¹¹⁾ P. Scherrer en P. Stoll, Z. anorg. allgem. Chemie 121, 319 (1922).

het geheele beeld der electrostatistische aantrekking zou verworpen moeten worden. indien het bij den moleculbouw tot zoo verkeerde uitkomsten mocht voeren. Tot voor kort heeft b.v. Nernst zich, zooals bekend, om deze reden tegen Kossel's theorie der electrostatistische valentie krachtig verzet. Zulke bezwaren tegen de moleculmodellen der electrostatistische theorie zijn:

1. Het water-molecule zou volgens Kossel recht-

lijnig symmetrisch gebouwd moeten zijn: $\oplus \ominus \oplus$

H O H

Zijn zeer klein traagheidsmoment om de molecule-as doet dit model verwerpen in verband met de soortelijke warmte van waterdamp en haar bandenspectrum; ook geeft het model ten onrechte geen electrisch moment.

2. Voor moleculen als HCl of NaCl zou de

configuratie I. $\bigcirc \bigcirc + \bigcirc \bigcirc$ precies

A B A B A B

dezelfde energie hebben *) als de configuratie

II $\bigcirc \bigcirc + \bigcirc \bigcirc + \bigcirc \bigcirc$. Toch komen ionen van

A B A B A B

eerstgenoemden bouw in de damp niet voor (ook in aanmerking nemen van verschil in de entropie der gassen verandert deze conclusie niet).

3. Quantitatieve berekening der vormingswarmte der moleculen uit de ionen geeft voor moleculen als NaCl te laag berekende waarden, terwijl analoge berekening voor netenergiën, d.i. de arbeid noodig om het kristal in vrije ionen te splitsen, goede resultaten gaven. Daarbij wordt uitgegaan van een sterk benaderende beschrijving van het bolsymmetrisch gedachte krachtveld om een ion; hierbij wordt in rekening gebracht de Coulomb'sche kracht der totaal-lading van het ion en een afstotende kracht, welke eerst op korten afstand bemerkbaar wordt. In dit laatste deel komen twee constanten voor, die uit eigenschappen van het kristal (netparameter en samen-drukbaarheid) bepaald worden. Voor het kristalverband blijken de chemische bindingsenergiën (krachten) quantitatief door de electrostatistische verklaard, zooals uit tabel 1 blijkt. Niet is dit het geval voor de vormingswarmten der moleculen.

^{*}) De potentieele energie — groot $\frac{1}{2} \sum eV$, waarin gesommeerd wordt over alle ladingen e , en V de potentiaal ter plaatse der ladingen voorstelt — toch bedraagt:

a) ingeval I voor één complex ABA : $\frac{1}{2} (e_A V_A + e_B V_B + e_A V_A)$ (1)

Noem r den afstand van het middelpunt van A tot het middelpunt van B, $+e$ de eenwaardige lading van A, $-e$ die van B,

dan is $V_A = -\frac{e}{r} + \frac{e}{2r} = -\frac{e}{2r}$ en $V_B = +2 \cdot \frac{e}{r}$. Gesubstitueerd

in (1) geeft dit voor de potentieele energie van één 3-ionig deeltje:

$\frac{1}{2} (-\frac{e^2}{2r} - \frac{2e^2}{r} - \frac{e^2}{2r}) = -\frac{3e^2}{2r}$, dus voor beide complexen van

geval I: $-\frac{3e^2}{r}$.

b) in geval II voor één 2-ionig molecule: $-\frac{e^2}{r}$, dus voor het complex van 3 moleculen $-\frac{3e^2}{r}$.

De configuraties I en II hebben dus dezelfde potentieele energie.

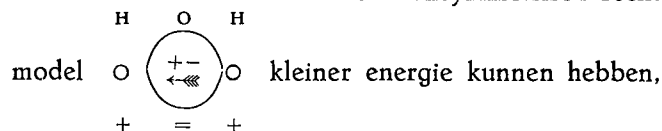
Tabel 1.
Netenergie der alkalihalogeniden.

Stof.	Netenergie.	
	Waargenomen.	Berekend.
NaCl	181	183
NaBr	176	172
NaJ	166	158
KCl	163	164
KBr	160	156
KJ	151	145
RbCl	159	156
RbBr	157	149
RbJ	148	140

Polarisatie der ionen.

De onder 1, 2 en 3 genoemde bezwaren verdwijnen, indien in aanmerking genomen wordt dat de ionen in een electrisch veld gepolariseerd worden. Denken wij ons voor het gemak een atoombeeld met quasi-elastisch gebonden electronen: in een electrisch veld worden de negatieve electronen (vooral de los gebonden) t.o.v. de positieve kern verschoven. Hierbij verricht de electrische kracht arbeid, welke slechts voor de helft als quasi-elastische energie teruggevonden wordt, zoodat in totaal de potentieele energie van het systeem afneemt. Op den invloed van de poliseerbaarheid der ionen is, in verband met de vorm van het watermolecule, reeds in 1920 door Reis, in een discussie¹²⁾ geweest. Er is echter geen aandacht aan besteed, tot in 1924 Born en Heisenberg¹³⁾ de polarisatie der ionen nader hebben beschouwd, waarop dit punt in een reeks verhandelingen door leerlingen van Born is toegepast bij de vraag naar het molecule model van H_2O , NH_3 e.d.^{13a)}. Gaan wij bovengenoemde bezwaren na:

1e. Het watermolecule-model. Bij geringe polariseerbaarheid heeft het symmetrische rechte model de kleinste energie. Bij grooter polariseerbaarheid van het zuurstofion zal echter een onsymmetrisch recht



doordat het zuurstofion daarin gepolariseerd is. Of, indien wij de stabiliteit van dit model uit de krachten willen afleiden: Het verder afstaande H-ion wordt door de totaal-lading der OH-ionen weliswaar aangetrokken, maar afgestooten door de in het O-ion geïnduceerde dipool. Bij den evenwichtsafstand heffen beide krachten elkaar op. Bij grooter nadering van het H-ion tot OH-complex overheerscht zijn afstooting door de dipool, bij grooter verwijdering de aantrekking tusschen de tegengestelde totaal-ladingen. Bij nog grooter polariseerbaarheid blijkt een driehoek-model de stabiele evenwichtstoestand. De energie neemt daarbij bij de vergroting van de tophoek weer toe, ondanks de afname der potentieele Coulomb'sche energie, door de afname der polarisatie van het zuurstofion. Terwijl sommige physische grootheden van het molecule ter bepaling der bij de berekening benodigde constanten gebruikt werden, gaf daarna

het berekende driehoek-model goede aansluiting aan eenige andere.

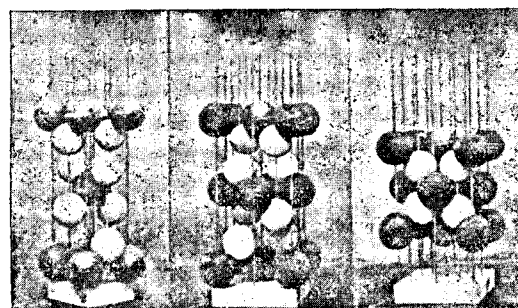
2e. Een polariseerbaar ion heeft de kleinste energie op de plaats van de grootste veldsterkte. Vergelijken we in de configuraties I en II de veldsterkten ter plaatse der ionen, dan blijken deze in II grooter dan in I. Hieruit volgt de kleinere energie van het systeem II. Quantitatieve berekening geeft voor de vormingswarmten uit 3 gramionen Na en Cl voor configuratie I 365 caloriën en voor configuratie II 417 caloriën. Hierbij wordt de fractie der moleculen I bij 1000° van de orde 10^{-8} gevonden.

3e. In ionen-netten, zooals die van het NaCl-type, waarin de omringing der ionen naar zes richtingen gelijk is, treedt geen polarisatie op, en kan dus de berekening, welke op dit verschijnsel niet bedacht was, tot goede resultaten leiden. In polaire moleculen daarentegen zal, door de optredende polarisatie der ionen, de energie kleiner zijn, dan berekend werd bij verwaarloozing daarvan. Bij in rekening brengen der polarisatie werd aanvankelijk door Born voor de vormingswarmten der moleculen uit de ionen zeer goede overeenstemming verkregen tusschen berekende en „waargenomen” waarden¹⁴⁾. Ongelukkig moet echter worden opgemerkt, dat deze aanvankelijke overeenstemming verslechterd is door nieuwe „waargenomen” waarden^{14a)}. Toch schijnt wel vast te staan, dat bij het verdampen der moleculen uit het alkalihalogenide-net door de optredende eenzijdige deformatie der ionen een energie-bedrag van 10–15 K-caloriën vrij komt *).

¹⁴⁾ M. Born en W. Heisenberg, l.c., nog overgenomen in de juist verschenen Annual reports of the Progress of Chemistry in 1926.

^{14a)} K. Fajans, Z. Kryst. 61, 19 (1925). Zie ook Handbuch der Physik. van Geiger en Scheel, Bd. 24, 449 (1927).

*) Tot voor kort was de stabiliteit der z.g. Schichtengitter een duidelijke demonstratie van de noodzakelijkheid, de polarisatie in rekening te brengen. In deze laagsgewijze structuren, welke bij CdJ_2 , MoS_2 , HgJ_2 , PbJ_2 gevonden wordt, zouden de Coulomb'sche aantrekkingskrachten tusschen de lagen deze in elkaar moeten trekken. Het HgJ_2 -model (J. M. Bijvoet, A. Claassen en A. Karssen, Proc. Akad. Sci. Amsterdam 29, 529 (1926)) van fig. 13 (tetragonaal rood HgJ_2) zou bijv. in één moeten schuiven tot zoo iets als het CaF_2 -type. Bij polarisatie der eenzijdig omringende J-ionen kunnen de lagen op afstand in evenwicht zijn, evenals wij dat boven zagen in het gepolariseerde onsymmetrische staafjes-model van het water molecule. Opvallend is, dat het sterkst polariseerbare



a b c
● = Hg. ○ = J.

Fig. 13. a en b: kristalstructuur van rood HgJ_2 .

c: b ineengeschoven tot het vloeispaatmodel.

ion (jood-ion) neiging heeft, „Schichtengitter” (fig. 14) en molecule-netten (fig. 15) te vormen. Hund heeft den invloed der polarisatie op de net-energie bij CdJ_2 quantitatief berekend. Onlangs heeft echter W. L. Bragg een nieuw stel waarden der „atomic domains” gegeven, en met deze nieuwe waarden komen

¹²⁾ Z. Elektrochem. 26 (1920).

¹³⁾ M. Born en W. Heisenberg, Z. Physik 23, 388 (1924).

^{13a)} W. Heisenberg, ibid. 26, 196 (1924); F. Hund, ibid. 31, 81 (1925); 32, 1 (1925).

Bij deze quantitative berekeningen wordt de electrostatische werking der geïnduceerde ladingen op de ion-ladingen en op elkaar op de gewone wijze berekend. Slechts moet men de grootten p der dipolen kennen. Deze stelt men in eerste benadering evenredig met de veldsterkte E ter plaatse, $p = \alpha E$, waarin α een voor het ion karakteristieke constante voorstelt. Wezenlijk voor de waardeering der bereikte resultaten is, dat deze α -waarden niet oncontroleerbaar zóó gekozen worden, dat het beschouwde probleem goed uitkomt, doch dat de α -waarden op drie verschillende wijzen bepaald kunnen worden, waaronder

a uit de ion-refractie; de brekings-index toch staat, zooals bekend, in eenvoudig verband met de polariseerbaarheid van het milieu,

b voor positieve ionen uit het spectrum van zulk een atoom (of ion), waarin één electron om het be-

in de genoemde structuren de metalloidatomen der opvolgende lagen juist tegen elkaar te liggen (zie fig. 16). Deze structuren zouden dus verklaard kunnen worden ook zonder polarisatie aan te nemen, althans bij kwalitatieve beschouwing. Vooral Goldschmidt (skrifter Kristiana 3-7 (1925); 1-2 (1926)) heeft gewezen op den invloed van de verhouding der atoomgrootten op het structuurtype.

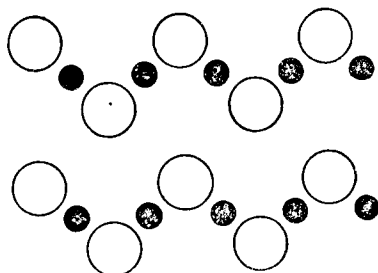


Fig. 14. Lagenstructuur.

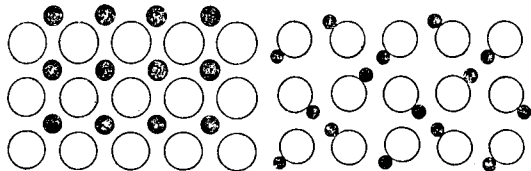


Fig. 15. a: ionennet. b: molecuulnet.

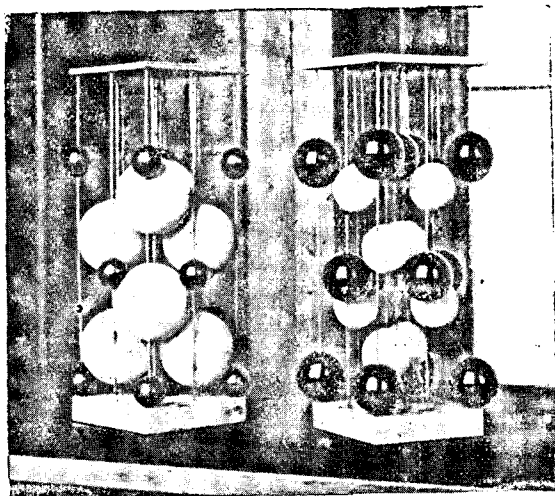
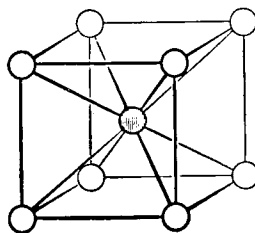


Fig. 16. links: rood HgJ_2 met nieuwe waarden der atoomstralen. rechts: idem met oude waarden. (Beide modellen komen evenwijdig gericht bij draaiing van één hunner over 90° om de lengteas).

schouwde complex (romp) loopt¹⁵⁾; dus de polariseerbaarheid van het eenwaardig Na^+ -ion uit het spectrum van het neutrale Na-atoom, de polariseerbaarheid van het tweewaardige Ca^{++} -ion uit het spectrum van het éénmaal geïoniseerde Ca^+ -ion enz. Uit de spectra toch worden de energieën der elektronenbanen gevonden. Deze zullen ook afhangen van de polariseerbaarheid α der romp; zoo is omgekeerd α te vinden uit de correcties der seriën-spectra.

Tegen de eenvoudige voorstelling van den electrostatischen samenhang in het kristal worden bezwaren aangevoerd, als: hoe daarmee te verklaren, dat chemisch geheel analoge verbindingen als NaCl, CsCl en ZnS in verschillende typen kristalliseeren (omringing van elk ion door resp. 6, 8 en 4 tegengesteld geladen ionen, zie de figuren 3, 17 en 18)?



○Cs ○Cl

Fig. 17. CsCl-structuur.

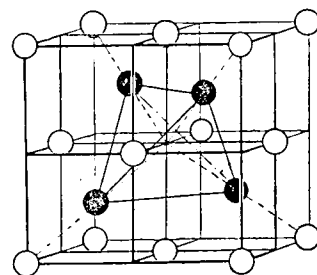


Fig. 18. ZnS-structuur.

Hoe te verklaren het verschil in symmetrie, dat etsfiguren, in tegenstelling met de kristalmodellen der Röntgen-analyse, aanwijzen tusschen het holoedrische steenzout *) (NaCl) en sylvien (KCl)? Op dergelijke vragen begint men antwoorden te vinden. Bij de eerste zal de relatieve grootte der ionen (volgens Goldschmidt¹⁶⁾) of ook de mate, waarin de afstootende kracht tusschen de ionen afneemt met hun afstand (volgens Hund¹⁷⁾) een rol spelen. Wat de tweede vraag betreft, is er voor kort door Herzfeld en Hettich¹⁸⁾ de aandacht op gevestigd, dat de symmetrie-bepaling met behulp van etsfiguren onbetrouwbaar kan worden bij etsen met verontreinigde vloeistof. Zij concludeeren, dat de veel besproken asymmetrie in de etsfiguren van sylvien moet worden toegeschreven aan onzuiverheden (inzonderheid organische verontreinigingen) der etsvloeistof en niet aan de kristalstructuur. Bij voorzorg werden alleen symmetrische etsfiguren verkregen; na aanvatten van het kristal met de vingers ontstonden dan weer asymmetrische figuren bij opnieuw etsen.

Voorts doet zich de vraag voor, tot welke verbindingen het polaire beeld der binding uitgestrekt moet worden. Hierover weet men nog zeer weinig. Duidelijk is, dat vorming van een ionen-net niet te verwachten is bij groote ioniseeringsenergie van het metaalatom en kleine electronen-affiniteit van het electronegatieve atoom, immers, een molecule-net zal dan kleiner energie kunnen hebben *). Ten onrechte

¹⁵⁾ M. Born en W. Heisenberg, l.c.

*) V. Posicky heeft ook voor steenzout asymmetrische etsfiguren verkregen, zie Valetton, Z. Physik 39, 72.

¹⁶⁾ V. W. Goldschmidt, Skrifter Kristiana No. 3-7 (1925); No. 1-2 (1926).

¹⁷⁾ F. Hund, Z. Physik 34, 833 (1925).

¹⁸⁾ K. F. Herzfeld en A. Hettich, Z. Physik 38, 1926. Tegen bovengenoemde interpretatie: J. J. P. Valetton, ibid. 39, 69 (1926).

*) Voor een beschouwing der verschillende gevonden structuren, voor wat de aard der bindingen betreft, zie een overzicht, door Dr. A. E. van Arkel verleden jaar gegeven in het Polytechnisch Weekblad.

heeft de meening ingang gevonden, dat in sommige gevallen, b.v. voor AlN, de intensiteiten der Röntgen-analyse het voorkomen van ionen zouden hebben verworpen. Zooals boven reeds opgemerkt, heeft tot voor kort de Röntgen-analyse over het voorkomen van atomen of ionen in een kristal in geen enkel geval met zekerheid iets kunnen vaststellen.

Op het kristal AlN, zelfs op het mol. CH_4 is in den laatsten tijd door van Arkel en de Boer¹⁹ het beeld der polaire binding toegepast — in CH_4 onder aanname van negatieve waterstofionen — waarbij de berekening der vormingswarmten tot niet ongunstige uitkomsten voerde.

Uitgaande van de voorstelling der polaire binding, welke wij in vele door de Röntgen-analyse gegeven kristalstructuren van anorganische verbindingen bevestigd zien, zijn wij van de directe gegevens der krystal-analyse afgedwaald. Een andere mogelijkheid, het probleem der chemische valentie aan te pakken, geeft ons de Röntgen-analyse in zeer directe wijze: de bepaling der electronen-plaatsen. Daarbij zullen wij voor de chemische binding ten slotte vooral iets over de plaatsen der buiten-electronen te weten willen komen.

Bekend is, dat de kristal-diffractie dadelijk na haar ontdekking de kernlading der elementen gemeten heeft uit de golflengte der karakteristieke Röntgen-straling (Moseley). Het rangnummer kan zij ons nog op twee andere wijzen geven, welke methoden het aantal electronen buiten de kern bepalen en wel:

1e. Uit de hoeveelheid straling, door een atoom verstrooid (het „verstrooiend vermogen”). Men stelt zich voor, dat het de electronen buiten de kern zijn, welke de opvallende straling verstrooien. Het verstrooiend vermogen nu wordt gemeten. Berekend wordt, wat één electron verstrooit. Het quotient

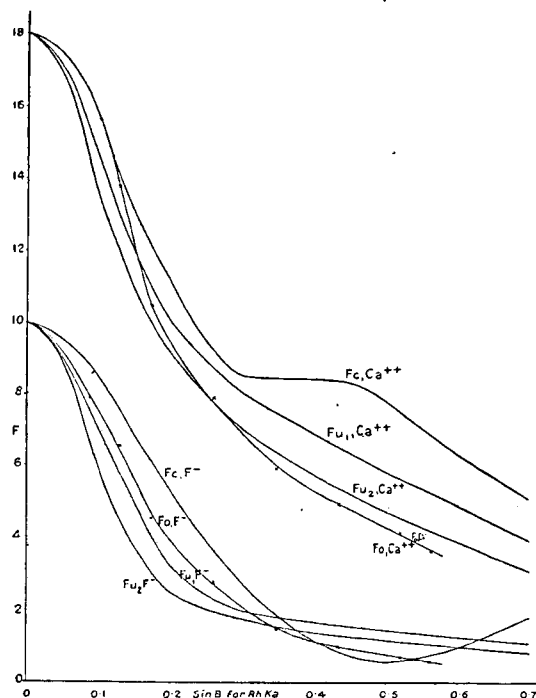


Fig. 19. F_0 waargenomen waarden van het verstrooiend vermogen resp. van Ca en F. F_c en F_u berekende waarden²⁵).

¹⁹ A. E. van Arkel en J. H. de Boer, *Physica* 7, 12 (1927) *Z. Physik* 41, 27 (1927).

geeft het aantal (op één punt geconcentreerd gedachte) electronen, waarmede het atoom in verstrooiing equivalent is.

2e. Uit de breking der Röntgen-straling, waaruit eveneens het aantal meetrillende electronen te vinden is.

Het verstrooiend vermogen blijkt met toenemende afbuigingshoek af te nemen, zooals fig. 19 doet zien; zij geeft de verstrooiende vermogens (en wel het bovengenoemde quotient) voor Ca en F, bepaald uit metingen aan vloeispaat. Het blijkt, dat voor doorgaande richting (afbuigingshoek $\vartheta = 0$) het fluor-deeltje voor ongeveer 10 telt (ongeveer, want de extrapolatie der waarnemingen tot $\vartheta = 0$ is onzeker). Dit komt goed uit met de tien electronen in een F-ion. Bij grooter afbuigingshoek zullen er verschillen ontstaan tusschen de golven, door verschillende electronen van hetzelfde ion afgebogen. In de waargenomen afname van het verstrooiend vermogen denkt men de tegenwerking te zien, die optreedt door deze phaseverschillen tusschen de bijdragen, afkomstig van verschillende electronen van het atoom. Maar deze afname, quantitatief gemeten, zal ons dan waardevolle inlichtingen kunnen verschaffen omtrent de onderlinge afstanden der electronen. En hierin ligt de nieuwe opgave voor de Röntgen-analyse: Uit nauwkeurige metingen der diffractie-intensiteiten de plaatsen der electronen te bepalen. Eigenlijk zou men, denkend aan het uitgangspunt, dat het de electronen zijn, welke de verstrooiing veroorzaken, verwachten, dat wat men uit de gegevens der diffractie vindt, ook wel de verdeling der electronen moet zijn, waarbij dan de atoomplaatsen als iets secundairs verschijnen. Werkelijk kan ook, mits men over vele reflectie-intensiteiten beschikt en aan eenige verdere voorwaarden voldaan is, de berekening zóó geleid worden, dat primair de verdeling der verstrooiende dichtheden gevonden wordt²⁰. Dit kan door directe berekening, dus zonder het afzoeken aller mogelijkheden, zooals bij de gewone analyse. Achteraf kunnen dan uit de electronen-op-

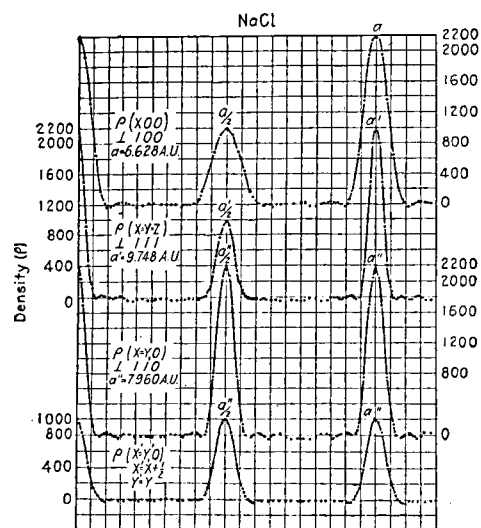


Fig. 20. Electronendichtheid op eenige assen bij steenzout.

hoopingen de atomen opgezocht worden. Deze analyse leverde uit metingen aan keukenzout voor de electronenverdeling op verschillende assen het resultaat

²⁰ W. Duane, *Proc. Nat. Acad. Sci.* 9, 158 (1923); P. Epstein-Ehrenfest, *ibid.* 10, 133 (1924); W. Duane, *ibid.* 11, 489 (1925).

van fig. 20²¹⁾. De bovenste verdeling is die, op een kubusribbe gevonden, waarbij men afwisselend de Na- en Cl-deeltjes ziet; voor de volgende verdeling,

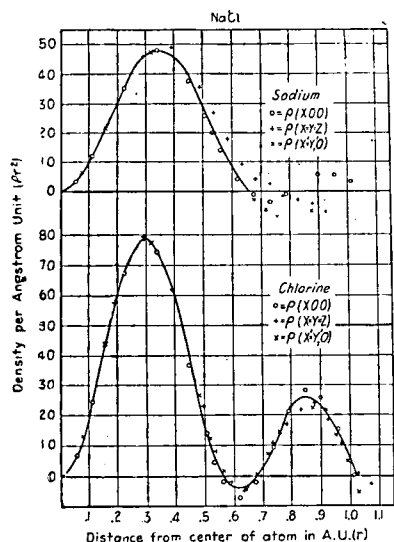


Fig. 21. Radiale verdeling der electronen om de kern van het natrium- en chloorion.

bepaald voor de richting eener trigonale as, geldt hetzelfde. Daaronder volgen de verdelingen der

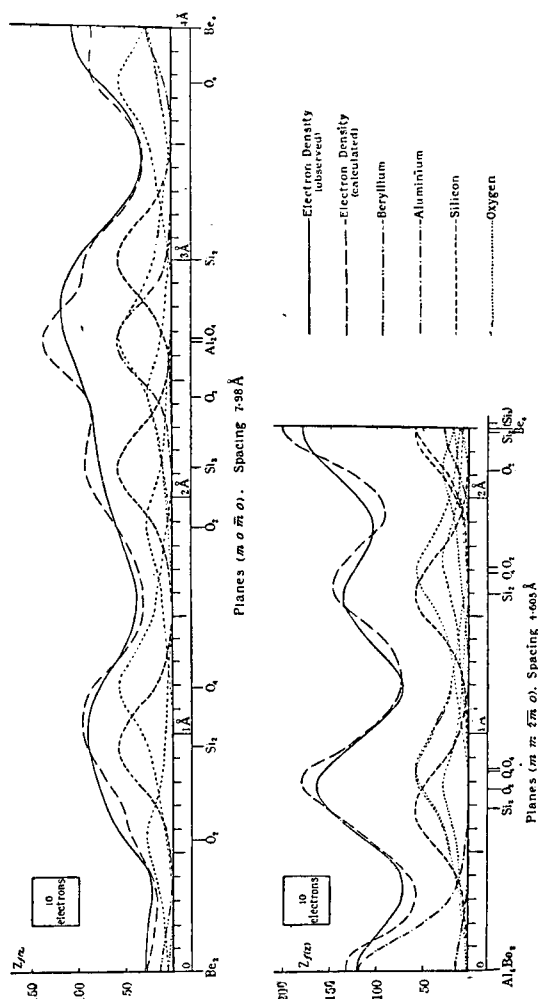


Fig. 22. Verloop der electronendichtheid in beryl tussen twee stellingen netvlakken.

electronendichtheid op richtingen der zijvlak-diagonalen, waarin men telkens hetzelfde soort deeltje vindt.

²¹⁾ R. J. Havighurst, *ibid.* 11, 502 (1925).

Fig. 21 geeft de radiale verdeling om de kernen, waarbij de buitenschaal van het chloor-ion afzonderlijk te zien is. Fig. 22 geeft de niet zeer markante verdelingen tusschen twee stellingen netvlakken in beryl²²⁾.

Het verstrooiend vermogen van zuurstof is in Fe_3O_4 en in Li_2O vrij verschillend gevonden²³⁾, zooals men uit fig. 23 kan zien. Hier ziet men dus

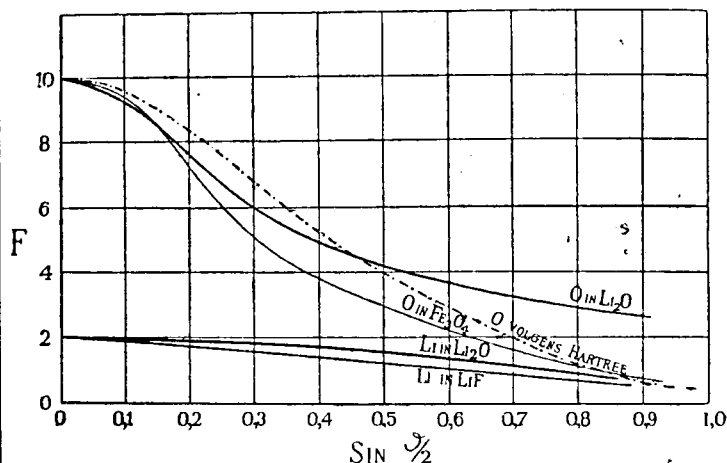


Fig. 23. Hoekafhankelijkheid van het verstrooiend vermogen van zuurstof, zooals gemeten in Li_2O , in Fe_3O_4 en zooals berekend. Idem voor lithium, zooals gemeten in LiF en Li_2O .

reeds — indien althans aan het klein aantal metingen voldoende vertrouwen geschonken kan worden — den invloed van de omgeving („binding”) op de buiten-electronen-schaal.

Nog een verder punt is, door te dringen tot het primair verstrooiingsproces, tot de vraag, of de verstrooiing door een electron goed is behandeld bij de aannamen: verstrooiing klassiek te berekenen en als voor een „vrij” electron. Interessante afwijkingen van deze onderstellingen zijn vastgesteld^{24, 25)}. Hunne bespreking valt buiten het onderwerp van deze voordracht.

Laboratorium voor algemeene en organische Chemie der Universiteit Amsterdam *).

BOEKAANKONDIGING.

60015(42)

Co-operative Industrial Research. An Account of the Work of Research Associations under the Government Scheme; Department of Scientific and Industrial Research, London, H. M. Stationery Office, 1927, 46 pgs., 9 pence.

In een tijd, waarin voor ons land zeer belangrijke beslissingen in zake de organisatie van toegepast wetenschappelijk onderzoek voor de deur staan, is het van

²²⁾ W. L. Bragg en J. West, *l.c.*

²³⁾ J. M. Bijvoet, A. Claassen en A. Karssen, *Verslag. Akad. Wetenschappen Amsterdam* (1926).

²⁴⁾ H. Marc en L. Szillard, *Z. Physik* 35, 743 (1926).

²⁵⁾ E. J. Williams, *Phil. Mag.* [7] 2, 657 (1926).

*) Behalve aan de opgegeven verhandelingen zijn nog aan de volgende boeken figuren ontleend:

fig. 1 en 2 aan: W. H. en W. L. Bragg, *X-Rays and Crystal Structure*. Bell and Sons, London, 1925.

fig. 4, 11, 12, 17 en 18 aan: P. P. Ewald, *Kristallen und Röntgenstrahlen*. Springer, Berlin, 1923.

fig. 9 en 10 aan G. L. Clark, *l.c.*

fig. 14 en 15 aan het artikel van M. Born en O. F. Bollnow in H. Geiger en K. Scheel, *Handbuch der Physik*, Band XXIV. Springer, Berlin, 1927.

belang, te bestudeeren, hoe dit onderzoek in het buitenland georganiseerd is en hoe deze organisaties functioneeren.

Dit boekje, met een voorrede van den Earl of Balfour, geeft een beeld van hetgeen sinds een tiental jaren in Engeland verricht is, dank zij het tot stand komen en de werkzaamheden der Research Associations. Zeer beknopt worden de resultaten besproken, welke door ieder van de 20 opgerichte Research Associations zijn bereikt, terwijl aan het slot de algemeene voordeelen van dit soort van coöperatief research werk worden opgesomd.

Het boekje, voorzien van een aantal fraaie foto's, is keurig uitgegeven en zal niet nalaten, den lezer tot het besef te brengen, dat men in Engeland in de laatste 10 jaar heel veel gewerkt heeft, om den achterstand op het gebied van toegepast wetenschappelijk onderzoek, die zich tijdens den oorlog op pijnlijke wijze openbaarde, in te halen. De belangstellende lezer zou het echter wel hebben toegejuicht, wat meer over de resultaten der verrichte onderzoeken te vernemen, dan in dit korte bestek van 46 pagina's mogelijk was.

A. van Rossem.

CHEMISCHE KRINGEN.

Haagsche Chemische Kring. De eerstvolgende vergadering zal plaats hebben op Dinsdag 18 October, des avonds te 8 uur, in het gebouw Nieuwe Uitleg No. 1. Spreker: de Heer J. L. de Roos. Onderwerp: „Onderzoek betreffende de reactie tusschen lithium en stikstof”.

PERSONALIA, ENZ

Tot conservator aan het Laboratorium voor artsennijbereikunde der Universiteit van Amsterdam is benoemd Dr. E. C. M. J. Hollman, ap.

Tot directeur der H.B.S. A te Haarlem is benoemd Ir. M. Voorzanger, leeraar in de wis- en scheikunde aan die school.

Tot assistent bij het onderwijs in de artsennijbereikunde aan de Universiteit van Amsterdam zijn benoemd Mej. J. E. Scheltema en de Heer E. Ansingh.

Aan de Universiteit te Groningen is geslaagd voor het doctoraalexamen wis- en natuurkunde (hoofdvak scheikunde) de Heer S. J. Ritzema, voor het candidaalexamen wis- en natuurkunde K mej. E. R. Wichers.

Op 11 October heeft Prof. Dr. Ernst Cohen voor de natuur-philosophische en de medische faculteit der Amsterdamsche studenten gesproken over „t Karikatuur in de natuurwetenschap”.

Maandag 17 October a.s. zal de Heer G. de Clercq voor de microfoon van de A.N.R.O. te Hilversum, golfengte 1060 meter, van 6.45 tot 7.15 nm. een lezing houden over het onderwerp: Rookvrij stoken. Deze lezing is speciaal voor de industrie bestemd.

Op 7 Oct. heeft in de gecombineerde algemeene vergadering voor de Kleinindustrie te Gouda, Dr. H. ter Meulen, technoloog bij de N.V. de Vlamovenstraatklinker te IJsselstein, een voordracht gehouden over de werking van een schoorsteen. Dr. K. Zimmerman, scheikundige aan de Rijkskleischool te Gouda, sprak daarna over de praktische toepassing van technisch-wetenschappelijke onderzoeken in de aardewerkindustrie.

Marcelin Berthelot-herdenking. De Ministers van Buitenland-sche Zaken, van Onderwijs, Kunsten en Wetenschappen en van Arbeid, Handel en Nijverheid hebben zich bereid verklaard als eere-presidenten zitting te nemen in het „Comité de patronage” voor de Berthelot-herdenking te Parijs.

Het Staatsblad no. 310 bevat het Kon. besluit van den 16den September 1927, ter uitvoering van artikel 121 der Hooger-Onderwijswet, waarbij bepaald wordt:

Art. 1. De bezitters van een getuigschrift van met goed gevolg afgelegd candidaalexamen of doctoraal examen aan een der Nederlandsche Universiteiten genieten bij het afleggen van examens aan de Technische Hoogeschool vrijstellingen op den voet, aangegeven in de bij dit besluit behorende tabel.

Art. 2. Het college van rector-magnificus en assessoren der Technische Hoogeschool kan tot de promotie ter verkrijging van het doctoraat in de technische wetenschap toelaten hem, die met goed gevolg een doctoraal examen in de faculteit der wis- en natuurkunde aan een Nederlandsche Universiteit heeft afgelegd.

Waarschijnlijk in November a.s. verschijnt bij Martinus Nijhoff te 's Gravenhage *) : „Tabellarische Uebersicht der Naphtalinderivate, auf Grundlage des Werkes: Sur la constitution de la naphtaline et de ses dérivés par F. Reverdin (Genève) et E. Noelting (Mulhouse) im Jahre 1894 bearbeitet von F. Reverdin (Gent) und H. Fulda (Basel) unter Berücksichtigung der neueren Literatur bearbeitet von E. J. van der Kam (Amsterdam)”; met een omvang van ongeveer 700 blz.

INGEZONDEN.

Eenige opmerkingen over het analystenexamen.

In het voorjaar gaf een mijner leerlingen zich op voor het praktisch gedeelte van het analystenexamen. Hij werd niet toegelaten tot het examen met de mededeeling, dat twee dagen per week werken op een analytisch laboratorium onvoldoende was.

Deze candidaat was bediende op een Universiteitslaboratorium en had als zoodanig ook op andere dagen gelegenheid om verschillende analytische werkzaamheden te verrichten. Door deze beslissing is het hem praktisch onmogelijk gemaakt, om ooit het 2e gedeelte van het examen te doen.

Een volgende candidate had alle dagen bij mij gewerkt en wel ruim twee jaar. Deze werd eveneens geweigerd met de mededeeling aan mij, dat mijn laboratorium naar de meening der centrale commissie haar geen voldoende routine in velerlei richting kon hebben verstrekt.

Waarop die meening berustte, werd in het midden gelaten. Een onderzoek naar de hoeveelheid werk op mijn laboratorium was nimmer verricht. Na mijn herhaalde protesten is dit wel gedaan, waarbij (zooals te verwachten was) de reeds van te voren gevallen beslissing werd bevestigd.

Doel van dit schrijven is, om een openlijke bespreking uit te lokken over deze zaak. Op het oogenblik is de zaak zoo, dat aan de keuringsdiensten feitelijk het monopolie voor de praktische opleiding wordt gegeven. Ik voor mij kan echter niet inzien, dat een candidaat, die bij mij hetzelfde aantal analyses heeft verricht, als iemand van een keuringsdienst, er slechter voor staat.

Ten slotte nog iets over het theoretische voor-examen. Het wordt n.l. tijd, dat de Chem. Ver. eens ernstig gaat overwegen, om de instelling der erkende commissies af te schaffen. Het is toch reeds lang onder ingewijden bekend, dat van de candidaten dezer cursussen, die maar op een paar plaatsen gevestigd zijn, zoodat velen hieraan niet kunnen deelnemen, een zeer belangrijk percentage slaagt, terwijl van de anderen, die voor geheel onbekende examinatoren en instrumenten komen te staan, uit den aard der zaak een zeer groot percentage wordt afgewezen.

Als een persoonlijk feit kan hierbij nog worden vermeld, dat toen bij de laatste zitting twee van mijne leerlingen werden geëxamineerd, op hunne papieren met groote blauwe letters mijn naam was vermeld. Is dit in overeenstemming met een strikte neutraliteit? Zij waren bekend met de min gunstige stemming der centrale commissie ten opzichte van mijne cursus en voelden zich reeds van te voren gebrandmerkt.

Het doet ook eenigszins denken aan een tentoonstelling, waarbij kennel of stal bij het individu wordt vermeld!

Utrecht, 17 Sept. 1927.

K. SCHERINGA.

Ter beantwoording van het stuk van den Heer Scheringa moge dienen:

De Centrale Commissie voor het Analyst-Examen heeft reeds zeer lang geleden, toen de tegenwoordige voorzitter de taak van Prof. Schoorl overnam, zich op het standpunt gesteld, dat een practisch examen zeer moeilijk is af te nemen, en dat dus op den voorgrond staan moet, dat vóórdat de candidaat geëxamineerd wordt, de zekerheid bestaat, dat de candidaat routine verkregen heeft. Want bij de functie van analyst is weten ondergeschikt aan kunnen uitvoeren.

*) bij wien een prospectus verkrijgbaar is.

Die routine kan niet op een onderwijsinstituut worden verregen; wél in de praktijk, dus in een laboratorium, waar regelmatig hetzelfde werk wordt verricht. Door dezen regel moest verhinderd worden, dat er een te groote toeloop van half-ontwikkelde kandidaten komt, die van allerlei, gemakkelijk op te richten, onderwijsinstituten zouden afkomstig zijn. De Chemische Vereeniging, en op haar gezag de Centrale Commissie, had die regeling in de hand. Was het examen een staatsinstituut, dan zou men die bepaling niet kunnen stellen. Maar dan kan iemand zich willekeurig opgeven, ook al, zooals bekend is, om te léeren examen doen; men krijgt de meerderheid der kandidaten tweemaal, zelfs verscheidene malen: de kosten van het examen worden er onnoodig door verhoogd; examinatoren worden in een daardoor benodigd grooter aantal moeilijk gevonden; en vooral ook de plaats, waar het examen wordt afgenomen, altijd een voor geheel andere doeleinden noodzakelijk laboratorium, wordt steeds moeilijk te kiezen en beschikbaar gevonden.

Principe was dus beperking van het aantal kandidaten. Die regels zijn nooit gepubliceerd, maar op bijeenkomsten voldoende vastgelegd; ze waren dus gewoonte geworden. De eisch van al of niet voldoende routine te hebben kan pas worden gesteld als de candidaat zich aangeeft. Op zijn opleider ligt de plicht zich van te voren van de eischen, aan het examen verbonden, op de hoogte te stellen. Dit laatste heeft de Heer Scheringa niet gedaan. De niet-toelating van den candidaat tot het examen is dus aan den leider van dat instituut te wijten.

Blijft dus de vraag over, of de kandidaten van den Heer Scheringa, op grond van wat ze gedaan hadden, gerekend kunnen worden routine te hebben voor het practisch analystexamen.

De Centrale Commissie heeft dat beoordeeld en tot niet-toelating besloten. Voor den door den Heer Scheringa in de eerste plaats genoemden candidaat, die bediende was op een Universiteitslaboratorium, werd daartoe niet besloten, omdat hij aan dat laboratorium wel voedingsbodems enz. gemaakt had, maar daar van analytisch werk en zeker nog minder van routinewerk, geen sprake is. De Heer Scheringa zegt nu, dat het den candidaat door deze beslissing practisch onmogelijk is gemaakt, om ooit het tweede gedeelte van het examen te doen. Dat is niet waar. Met medewerking van den betreffenden hoogleeraar wordt hij in de gelegenheid gesteld bij het laboratorium van den Keuringsdienst in zijn woonplaats te werken. Daarmede is de kwestie van deze candidaat dus van de baan. Voorafgaande bespreking van den Heer Scheringa met de Centrale Commissie zou deze zaak terstond in goede banen hebben geleid.

De tweede candidaat van den Heer Scheringa had alléén bij hem gewerkt. Ik heb mij na de klacht van den Heer Scheringa persoonlijk er van overtuigd, dat bij hem het aantal analyses zéér gering is, zeker niet geschikt voor het leeren van routinewerk.

De Heer Scheringa meent nu, dat door deze opvatting van de Centrale Commissie de keuringsdiensten het monopolie krijgen voor de opleiding voor het tweede deel van het analystexamen. Dit is niet waar: Zéér vele fabriekslaboratoria leveren kandidaten voor het examen. Natuurlijk: want elke analist, die reeds lang in zulk een laboratorium een blijvende positie heeft gevonden, is verlangend geweest een diploma te behalen, dat zijn positie bevestigde. Na dien toevloed van reeds lang geplaatsten is een geregelde toevoer gekomen van nieuw aangekomenen, de vroegere leerjongens, die routine kregen in de praktijk, en ondertusschen voor het eerste deel door hun superieuren werden opgeleid.

Voor opleiding tot dit eerste deel van het analyst-examen waren de bestaande onderwijsinstituten bekend. Daartoe behoorde de Analystencursus te Amsterdam, die in het laboratorium voor toegepaste scheikunde werd gegeven door een Vereeniging, waarvan ik zelf voorzitter ben; Dr. Wuite is directeur van dien cursus; opleiding voor het tweede deel vindt er niet plaats.

Een tweede instituut was de opleiding van Dr. W. van Rijn te Rotterdam, die deze in het laboratorium, aan zijne apotheek verbonden, had opgericht.

De avondcursus te Amsterdam heeft steeds leerlingen gehad, die overdag aan keuringsdienst of fabriek werkten; anderen werden niet toegelaten. Deze avondcursus is dus een aanvulling, nl. het doceerend gedeelte van het onderwijs. De routine komt van de praktijk, die overdag wordt verkregen.

De cursus van den Heer van Rijn is een dagcursus en leidde ook op voor het tweede, practische, deel van het analyst-examen; de kandidaten moesten in het begin, en voor een deel nog, hun praktijk daar opdoen. De voorbereiding voor het tweede deel is daar bijna geheel vervallen, waarop de Centrale Commissie steeds heeft aangedrongen.

Het spreekt van zelf, dat men bij bestaande cursussen niet terstond de eischen kon stellen, die men wenschte.

Maar ook voor andere laboratoria, die voor het tweede deel

kandidaten willen leveren, moet, om het beoogde doel te bereiken, aan den eisch vastgehouden worden, dat niet het genoten onderwijs alléén het recht geeft, examen te doen, maar dat daarnaast voldoende praktijk moet staan.

Zooals nu uit het voorgaande voldoende is gebleken, wordt te Amsterdam met zijn gemakkelijke communicatiemiddelen met Haarlem, Velsen, Zaanstreek, Gooi en Utrecht alléén opleiding gegeven voor éérste deel, voor wie overdag op een practisch laboratorium werkt. Dat door deze combinatie met de praktijk goede resultaten worden verkregen, zal wel geen verwondering wekken, ook onder niet-ingewijden.

En nu de erkende Commissies. Dat is in den beginne ook een financieele maatregel geweest. Het waren erkende *cursussen*, niet erkende commissies, die hun eigen kandidaten kosteloos te examineeren kregen, onder voldoende waarborg en die bovendien extraneï moesten examineeren. De kosten waren nl. onder de vorige regeling veel te hoog geworden voor het budget der Chemische Vereeniging. Daarna is ingesteld, dat de kosten aan de examinandi berekend worden. En thans wordt geen enkele candidaat meer door zijn eigen opleider geëxamineerd.

Men zou kunnen zeggen, examineer dan maar wie zich aanmeldt. Zooals een onderwijsinstituut dat ook doet. Maar dit wilde de Centrale Commissie *niet*. Zij wil de zaak in goede banen houden, nl. niet méér examineeren dan strikt noodig is. Wie een andere regeling wenscht, dringe aan op een staatsexamen, zooals het examen voor apothekersassistent, met zijn honderden examinandi en zijn overvloed van reeds lang geslaagde kandidaten, die geen positie kunnen vinden, tot schade van degenen, die dat wel konden. De Centrale Commissie zal in dat geval gaarne haar taak neerleggen.

De Voorzitter van de Centrale Commissie,
G. HONDIUS BOLDINGH.

Amsterdam, 30 Sept. 1927.

Aan de Redactie van het Chem. Weekblad.

Naar aanleiding van mijn ingezonden stukje (blz. 368) antwoordde de Heer Dr. Donk op de vraag van den Voorzitter (Alg. Verg. te Wageningen) „of de leeraren zich niet vrij zouden kunnen maken” bevestigend. Er was waarschijnlijk geen één scheikunde leeraar van een Rijks H. B. S. aanwezig, om de onjuistheid van dat antwoord aan te toonen.

Het is toch mogelijk, dat de eindexamens — overgangsexamens — vergaderingen nog niet afgeloopen zijn. Directeuren van een Rijks H. B. S. zullen in zoo'n geval zeker niet den leeraar vrij kunnen maken. Zoo was het althans in Breda 1927. Met beleefden dank voor de opneming, hoogachtend

Dr. J. E. VAN DEN AREND,
scheik. leeraar R. H. B. S. en Gymn. Breda.

VRAAG EN AANBOD.

De opneming in deze rubriek geschiedt gratis.

Bij elk antwoord dient echter porto voor doorzending aan aanbieder of aanvrager te worden ingesloten. Correspondentie over elk tijdschrift, boek, enz. op een afzonderlijk stukje papier te plaatsen en te richten tot den hoofdredacteur.

Ter overneming gevraagd:

Microscop voor bacteriologie, bij voorkeur Zeiss en met immersiesysteem.*

Balans (analytische) van Beckers Sons.

Rec. trav. chim. 1—39, ook afz. deelen.

Ind. Engin. Chem. 18, No. 12 (Dec. 1926).

Z. Elektrochem. 1926, No. 8.

Ter overneming aangeboden:

Leitz-microscop, statief C, met obj. 3, 6 en 8 en ocul. I, III en IV, condensor Abbe-bel. app., enz.

Een doos met buretten en pipetten, zooals in gebruik aan de T. H. te Delft.

Een doos met gewichten van Beckers Sons, zooals in gebruik aan de T. H. te Delft.

Forster, Elektrochemie, 2. Aufl., 1915.

Men wordt dringend verzocht, bericht te zenden, zodra de plaatsing in deze rubriek door een ontvangen aanbieding niet meer noodig is.