

CHEMISCH WEEKBLAD

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

Hoofredacteur: Dr. W. P. JORISSEN, Leiden, Zoeterwoudsche Singel 18,
(part. adres: Hooge Rijndijk 15, telefoon 1449, postrekening 3569).

Redactie-Commissie: Dr. G. de Bruin, Dr. G. C. A. van Dorp, Dr. R. T. A. Mees, Dr. Jan Smit
en Dr. J. W. Terwen.

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

INHOUD: Mededelingen van het Algemeen Bestuur der Nederlandsche Chemische Vereeniging. — Contributie 1935. — Supplement op de ledenlijst. — Aangeboden betrekkingen, werk, subsidies, enz. — Dr. J. H. de Boer, Electronengeleiding als gevolg van een niet-stoechiometrische samenstelling der stoffen. — Ir. J. A. van Dijk, Kritische beschouwing over de methode ter bepaling van naphtaline in gas met behulp van pikrinezuur. — Jaarverslag der Commissie voor tewerkstelling en crisisfonds. — Chemische kringen. — Personalialia, enz. — Ter bespreking ontvanging boeken. — Gevraagde betrekkingen.

MEDEDEELINGEN VAN HET ALGEMEEN BESTUUR DER NEDERLANDSCHE CHEMISCHE VEREENIGING.

De Secretaris-Penningmeester is tot 10 Maart a.s. afwezig. Den leden wordt verzocht, correspondentie, bestemd voor het Algemeen Bestuur, tot dien datum zooveel mogelijk te beperken of wel zich te wenden tot den Voorzitter Dr. Jan Smit, Haringvlietstraat 57, Amsterdam-Z.

Adresveranderingen, aangiften van nieuwe leden e.d. kunnen echter ook tijdens afwezigheid van den Secretaris aan het Secretariaat, Burg. de Raadsingel 23f te Dordrecht worden toegezonden, waarna zij op de gewone wijze zullen worden behandeld. Ook tegen het gireeren der contributie door de leden, die dit tot nu toe nog niet deden, bestaat gedurende die periode geen enkel bezwaar.

* * *

Te Schiedam is overleden, in den ouderdom van 61 jaar Ir. A. ter Horst, dir. der N.V. Fabrik van chemische producten. Vondelingenplaat, lid van de Nederl. Chem. Ver.

Nieuwe leden.

De in het Chemisch Weekblad van 22 December 1934 onder 64—67 genoemde candidaat-leden zijn thans aangenomen als (gewone of buitengewone) leden.

Candidaat-leden:

- 90: Aten (Alb.), chem. cand., Lithoorn;
- 91: Nauta (W. Th.), chem. cand., Amsterdam-Z., Joh. Verhulststraat 206b; beiden voorgesteld door Prof. Dr. Ir. J. Coops te Amsterdam en Dr. E. van Dalen te Haarlemmermeer-Rijk.
- 92: Moen (Ir. W. H. G.), Eindhoven, Maria Stuartstraat 25; voorgesteld door Dr. Ir. L. v. d. Heide te Aerdenhout en Dr. Ir. C. W. Schonebaum te Amsterdam.

Veranderingen aan te brengen in de ledenlijst.

- Blz. 32: Cohen (Dr. F. H.), Amsterdam-C., Nic. Witsenstr. 1boven,
- „ 35: Dhont (I.), cand. scheik. ing., den Haag, Wilhelminastraat 91.
- „ 36: Dulfer (Mej. Ir. G.), Delft, Koornmarkt 66A (tijdelijk).
- „ 41: Groenou (Ir. H. Broese van), den Haag, Nieboerweg 211.
- „ 45: Hoekstra (Dr. J.), Eindhoven, Leenderweg 138c, scheik. b.d. N.V. Philips' Gloeilampenfabr.
- „ 51: Kemper (Drs. H. G.), Groningen, N. Ebbingestraat 96a.
- „ 54: Kruijff (Mej. Ir. J. H. de), Delft, Binnenwatersloot 3.
- „ 55: Lange (Ir. I. J. de), Rijswijk (Z.-H.), Da Costalaan 6.
- „ 56: Lessen (Mej. Ir. J. W. van), den Haag, Frankenslag 329.
- „ 57: Lindeyer (Dr. E. W.), Leiden, Hooge Molschweg 104.
- „ 58: Manschot (Ir. J.), Utrecht, Nieuwe Gracht 40, adv. b. d. Ned. H.-Mij.

- Blz. 59: Mets (Ir. C. F.), Bandoeng, Java (N. O.-I.), Bandastraat 2.
- „ 63: Oort Jr. (W. B.), cand. scheik. ing., Delft, Koornmarkt 19.
- „ 65: Poorten (Ir. A. C. ter), den Haag, Bronovolaan 18.
- „ 69: Rottier (Ir. P. B.), Delft, Delfgauwscheweg 69.
- „ 74: Soeters (Ir. C. J.), den Haag, van Diepenburchstraat 28.
- „ 78: Veen (A. van), cand. scheik. ing., Schiedam, B. Knapertlaan 255a.
- „ 80: Voskuil (Ir. J.), Bussum, J. H. van 't Hoffweg 34, scheik. b.d. B. P. M. te Amsterdam.
- „ 81: Waal (L. de), cand. scheik. ing., Dordrecht, Emmastraat 10.

* * *

De penningmeester verzoekt den leden, de voor 1935 verschuldigde contributie te voldoen, bij voorkeur door storting of overschrijving op postrekening 7680 van de Ned. Chem. Ver. te Dordrecht.

De contributie bedraagt: voor leden in Nederland en in Ned. Oost- en West-Indië f15.—, met abonnement op het *Recueil* f21.—; voor leden in het buitenland f18.—, met abonnement op het *Recueil* f24.—.

* * *

Supplement op de ledenlijst.

Dit supplement moet thans in het bezit van alle leden en donateurs zijn. Wie het onverhoopt niet mocht hebben ontvangen, gelieve *niet* bij den Secretaris, maar bij de Uitgevers, D. B. Centen's Uitg. Mij. N.V. te Amsterdam, te reclameeren.

Dr. G. J. VAN MEURS, *Secretaris-penningm.*,
Burgem. de Raadsingel 23f, Dordrecht,
giro 7680, telef. (huis) 3867, (lab.) 5231.

Vacantiecursussen. Zie blz. 104.

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

De Nederlandsche afdeeling der Commissie ter uitvoering van het verdrag betreffende intellectuele toenadering tusschen Nederland en België maakt bekend, dat ten behoeve van een of meer afgestudeerden, studenten, geleerden of kunstenaars van naam, die hun studiën in 1935 aan een Universiteit of Hoogeschool in België wenschen voort te zetten of aldaar onderzoekingen of andere werkzaamheden wenschen te verrichten, beschikbaar is een bedrag aan beurzen, tezamen groot f1200.

Gegadigden kunnen zich uitsluitend schriftelijk aanmelden bij den secretaris der Nederlandsche afdeeling, Mr. H. J. Smidt, Departement van Onderwijs, Kunsten en Wetenschappen te 's Gravenhage vóór 1 Maart 1935.

* * *

De N.V. Pieter Schoen & Zoon, verf- en vernisfabriek te Zaandam, zoekt voor den technischen voorlichtingsdienst (buitendienst) een ingenieur (of algemeen technisch ontwikkeld persoon) met commercieelen aanleg. Sollicitaties te zenden aan de Directie, afd. L. T. V.

* * *

Ramsay Memorial Fellowship. Zie blz. 104.

**) Men raadplege ook steeds de advertenties.

537.311.1 : 541.67
ELECTRONENGELEIDING ALS GEVOLG
VAN EEN NIET-STOECHIOMETRISCHE
SAMENSTELLING DER STOFFEN.

door
J. H. DE BOER ¹⁾.

In een atoom kunnen de electronen ten opzichte van de rest van het atoom slechts in zeer bepaalde energietoestanden voorkomen, we onderscheiden K-, L-, M-, N- enz. niveaus, welke niveaus zelve ook weer zijn onderverdeeld. Het K-niveau van een atoom is vol, wanneer er zich twee electronen in bevinden, het L-niveau kan er acht bevatten, het M-niveau achttien, enz. Wanneer atomen of ook ionen tot een rooster worden vereenigd, dan leert de moderne physica, dat in de plaats van de scherpe energieniveaus banden van energieniveaus treden, waarin zich de electronen kunnen bevinden. Bestaat het rooster uit N_0 atomen of ionen, dan kunnen in de K-band $2N_0$ electronen, in de L-band $8N_0$ electronen enz. voorkomen. Bekijken we het rooster van NaCl en daarvan b.v. het „deelrooster” van de natrium-ionen, dan is de K-band geheel vol, de L-band ook geheel vol en de M-band volledig leeg; iets soortgelijks geldt voor het deelrooster der chloorionen. Dit nu is het typische beeld van een isolator (ten opzichte van electronengeleiding). Wanneer in een toegelaten energieband van het rooster, welke normaal leeg is, electronen worden gebracht, kunnen deze in een electrisch veld in de richting van de anode worden verplaatst en hebben we dus electronengeleiding. Met electronen van een energieband, welke geheel vol is, is dit dank zij het z.g. Pauli-principe niet mogelijk. Indien echter enkele electronen ontbreken, dan is geleiding mogelijk, daar in het electrische veld electronen van de kathodezijde af de ontbrekende plaatsen aanvullen, waarbij ze zelf weer een leeg plaats achterlaten. Het is alsof deze leeg plaatsen zich naar de kathode verplaatsen. We hebben dus mogelijkheid van electronengeleiding zoowel door een overschot aan electronen in het rooster (overschot geleiding) als door een defect aan electronen (defectgeleiding). De vraag is nu, hoe we in een isolator dit overschot of dit defect teweegbrengen. Dit komt hierop neer dat we ons afvragen, hoe we van een isolator een z.g. halfgeleider maken. Dit nu is mogelijk door te zorgen dat van de stoechiometrische formule wordt afgeweken.

Indien op een of andere wijze in het kristalrooster van een stoechiometrisch opgebouwde chemische verbinding AB de stoechiometrie wordt verstoord, moet dit gepaard gaan met plaatselijke afwijkingen van den regelmatigen roosterbouw. Deze afwijkingen van de regelmatige ordening brengen belangrijke veranderingen in het electrische gedrag van de vaste stoffen met zich mede.

Indien we b.v. in de ionenverbinding A^+B^- een kleine overmaat A^+ -ionen willen invoeren, moeten we, opdat het geheel electrisch neutraal blijve,

¹⁾ Voordracht, gehouden op 28 Dec. 1934, in de Sectie voor fysische chemie.

tegelijktijd evenveel electronen in het rooster inbrengen ²⁾. De overmaat positieve ionen kan zich nu op plaatsen tusschen de normale roosterpunten in bevinden (fig. 1) of ook is het mogelijk, dat de

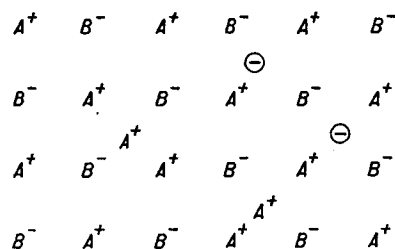


Fig. 1.

Schematische voorstelling van een kleine overmaat A^+ ten opzichte van B^- door inbouw van A^+ tusschen de gewone roosterplaatsen in en evenveel quasi-vrije electronen (Θ).

afwijking in de stoechiometrie door het onbezet zijn van eenige normale roosterplaatsen van de anionen wordt verkregen (fig. 2). In beide gevallen wordt

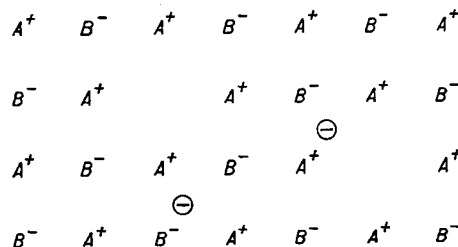


Fig. 2.

Schematische voorstelling van een kleine overmaat A^+ ten opzichte van B^- , voordat eenige normale B^- -plaatsen niet zijn bezet, terwijl verder evenveel quasi-vrije electronen in het rooster zijn opgenomen.

door deze afwijkingen van den normalen roosterbouw het electrolytische geleidingsvermogen verhoogd en wel zullen in het geval van figuur 1 kationen, in het geval van figuur 2 anionen zich door het rooster kunnen bewegen ³⁾.

De overtollige electronen zijn volgens deze opvatting als quasi-vrije electronen in het rooster aanwezig, zooals de geleidingselectronen in de metalen (in de figuren is dit slechts ruw aangeduid door het teeken Θ in het schema in te tekenen). Dank zij deze electronen is er nu een geleidingsvermogen, dat veel grooter is dan het electrolytische geleidingsvermogen, daar de bewegelijkheid der electronen die der ionen verre overtreft.

Wanneer voor een overmaat negatieve ionen wordt gezorgd, krijgt men een soortgelijk gedrag; de afwijking in de stoechiometrie kan worden bereikt door overtollige negatieve ionen tusschen de normale roosterplaatsen in te bouwen (fig. 3) of door een overeenkomstig aantal positieve ionen te verwijderen en door „leeg plaatsen” te vervangen

²⁾ Inderdaad dringen in vele gevallen de electronen en de positieve ionen afzonderlijk naar binnen en diffundeeren ze niet als atomen in het rooster, vergel. b.v.: O. Stasiw, Göttinger Nachr. 1932, 261. C. Wagner, Z. physik. Chem. (B.) 21, 25 (1933).

³⁾ Voor de electrolytische geleiding dank zij ionen, welke zich tusschen de normale in bevinden en dank zij het aanwezig zijn van leeg plaatsen, zie o. a. ook J. A. A. Ketelaar, Chem. Weekblad 31, 442 (1934).

(fig. 4). In het eerste geval neemt de anionengeleidbaarheid, in het tweede geval de kationengeleidbaarheid toe. Tegelijkertijd moet een overeenkomstig aantal elektronen uit het rooster worden genomen, hetgeen, zooals we boven reeds zagen, eveneens tot electronengeleidbaarheid aanleiding geeft (electronen-defectgeleiding). We komen straks hierop terug en volstaan er hier ter plaatse mee, het electronendefect

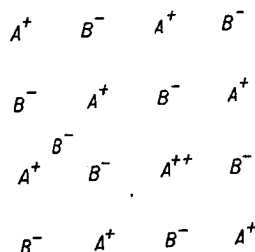


Fig. 3.

Door inbouw van extra B^- tusschen de normale plaatsen in en een toekenning van een hogere lading aan evenveel A^+ (electronendefectplaatsen) wordt een kleine overmaat B^- ten opzichte van A^+ verkregen.

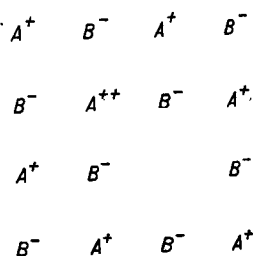


Fig. 4.

Een kleine overmaat B^- ten opzichte van A^+ is verkregen door eenige normale A^+ -plaatsen niet te bezetten en evenveel A^+ een dubbele lading te geven.

in onze schema's van fig. 3 en 4 aan te geven door eenige der normale kationen een dubbele lading toe te kennen⁴⁾.

Bovenstaande (en nog andere) mogelijkheden van afwijkingen van de normale roosterbouw zijn onder meer het onderwerp van een reeks onderzoeken van Wagner en Schottky⁵⁾ geweest, waarbij behalve de reeds genoemde elektrische eigenschappen vooral ook de diffusie van ionen en de daarmee in verband staande reacties in vasten toestand worden besproken. We zullen hier alleen op de electronengeleiding verder ingaan.

Wagner en medewerkers⁶⁾ hebben vooral ook nagegaan, hoe bij diverse oxyden, welke zuurstof kunnen opnemen, het geleidingsvermogen afhangt

⁴⁾ Inderdaad is de electronendefectgeleiding, dank zij den inbouw van electronegatieve elementen, alleen waargenomen bij verbindingen, waarvan het electropositieve bestanddeel in een hogere trap van waardigheid kan overgaan, zooals $CuJ + \text{iets overmaat } J$, $Cu_2O + \text{iets overmaat } O$, $NiO + \text{iets overmaat } O$.

⁵⁾ C. Wagner en W. Schottky, Z. physik. Chem. (B.) 11, 163 (1930); C. Wagner, Z. physik. Chem., Bodenstein-Festband, 177 (1931); Z. physik. Chem. (B.) 22, 181 (1933).

⁶⁾ Vergel. o.a. H. H. v. Baumbach en C. Wagner, Z. physik. Chem. (B.) 22, 199 (1933); (B.) 24, 59 (1934); H. Dünwald en C. Wagner, Z. physik. Chem. (B.) 17, 467 (1932); (B.) 22, 212 (1933).

van den zuurstofdruk, waarmee de stof in evenwicht is. In vele gevallen neemt het geleidingsvermogen met stijgende hoeveelheid opgenomen zuurstof toe⁷⁾, zooals b.v. bij Cu_2O en NiO , in andere gevallen neemt het geleidingsvermogen door zuurstofopneming af, zooals bij ZnO en CdO . Het verband kon over een bepaald druktraject worden weergegeven door de betrekking:

$$\chi = C p_{O_2}^{\frac{1}{k}}$$

waarin χ is het specifieke geleidingsvermogen, C een constante, welke o.a. afhangt van de temperatuur, p_{O_2} de zuurstofdruk en k een constante voorstelt, welke van stof tot stof verschilt. Experimenteel werden b.v. gevonden voor

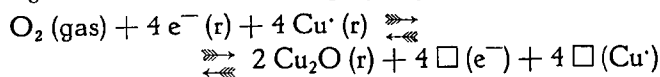
$$Cu_2O : k \sim 7 ; NiO : k \sim 4 ; ZnO : k \sim -4.$$

Een soortgelijke formule was reeds in 1909 door Bädcker⁸⁾ gevonden voor het electronisch geleidingsvermogen van CuJ , dat uit oplossingen van jodium in chloroform of zwavelkoolstof een zekere hoeveelheid jodium boven zijn stoechiometrische verhouding kon opnemen; ook Bädcker vond:

$$\chi = C c_{J_2}^{\frac{1}{k}}$$

waarin c_{J_2} de jodiumconcentratie voorstelt en k de waarden 4 à 5 aanneemt uit chloroformoplossingen en 5 à 6 uit zwavelkoolstofoplossingen. Door het evenwicht tusschen zuurstof en het rooster op te vatten als een evenwicht in één homogene phase en de massawerkingswet toe te passen, kunnen Wagner en medewerkers een dergelijke formule afleiden.

Eenige voorbeelden mogen dit kort illustreeren. Wanneer zuurstof door Cu_2O wordt opgenomen, kan men zich de reactie als volgt denken⁹⁾: een zuurstofmolecuul uit de gasphase geeft met vier elektronen uit het rooster {aangegeven door $e^-(r)$ } twee zuurstofionen. Tegelijkertijd komen vier cuproionen uit het rooster {aangegeven door $Cu^{\cdot}(r)$ } naar den buitenkant en vormen daar met de twee zuurstofionen een verlenging van het normale Cu_2O -rooster. In het rooster zijn vier lege plaatsen van cuproionen {aangegeven door $\square(Cu^{\cdot})$ } en vier lege electronenplaatsen ontstaan {aangegeven door $\square(e^-)$ }. We hebben dus een voorbeeld volgens fig. 4. De evenwichtsvergelijking luidt dan:



Het Cu_2O bestaat weer uit $Cu^{\cdot}(r)$ en $O^{2-}(r)$ en daar verder $e^-(r)$, $Cu^{\cdot}(r)$ en $O^{2-}(r)$ als constant zijn op te vatten, luidt de massawerkingswet in dit geval:

$$\frac{[\square(e^-)]^4 [\square(Cu^{\cdot})]^4}{p_{O_2}} = K.$$

⁷⁾ Vergel. o.a.: M. le Blanc en H. Sachse, Ber. math. phys. Kl. Sächs. Akad. Wiss., 82, 133, 153 (1930), Ann. Physik 11, 727 (1931); B. Gudden en G. Mönch, Naturwissenschaften 19, 361 (1931); C. v. Auwers, ibid. 19, 133 (1931); W. Vogt, Ann. Physik 7, 183 (1930); W. P. Jusé en B. W. Kurtzschatow, Physik. Z. Sowj. Union 2, 453 (1932).

⁸⁾ K. Bädcker, Ann. Physik 29, 566 (1909).

Nu is verder de concentratie van de leege electronenplaatsen gelijk aan die der verdwenen cupronen, zoodat ook kan worden geschreven:

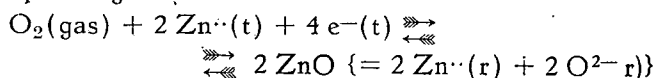
$$[\square(e^-)]^8 = K p_{O_2}.$$

Wanneer nu verder wordt ondersteld, dat het geleidingsvermogen evenredig is met de concentratie der leege electronenplaatsen, dan geldt:

$$\chi = C p_{O_2}^{\frac{1}{8}};$$

zooals we boven reeds zagen, werd door Dünwald en Wagner⁹⁾ voor $k = 7$ gevonden.

Bij zinkoxyde hebben we bij normale zuurstofdrukken te maken met een stof, welke partieel iets is gedissocieerd en derhalve een zeer kleine overmaat zink boven de stoechiometrische verhouding bevat, welke overmaat volgens v. Baumbach en Wagner¹⁰⁾ waarschijnlijk aanwezig is in den vorm van positieve zinkionen, welke zich tusschen de normale roosterpunten bevinden $\{Zn^{\cdot\cdot}(t)\}$ en een dubbel zoo groote overmaat quasi-vrije electronen in het rooster $\{e^-(t)\}$, zoodat we hier met een geval als in figuur 1 hebben te maken. Hier geldt dan bij opnemng van zuurstof:



en de massawerkingswet levert:

$$p_{O_2} \cdot [Zn^{\cdot\cdot}(t)]^2 [e^-(t)]^4 = K$$

$[e^-(t)] = 2 [Zn^{\cdot\cdot}(t)]$, zoodat:

$$[e^-(t)]^6 = 4 K \cdot p_{O_2}^{-1}$$

en als het geleidingsvermogen evenredig wordt gesteld aan $[e^-(t)]$, dan geldt dus:

$$\chi = C p_{O_2}^{-\frac{1}{6}}$$

We zagen reeds boven, dat voor $k = \infty - 4$ werd gevonden.

Weliswaar wordt dus wel een formule van de goede gedaante verkregen, maar de numerieke waarde van k komt niet met de experimenteel gevondene overeen. Nog erger wordt dit, wanneer we bedenken, dat de quasi-vrije electronen en de als „vrij” aangenomen leege electronenplaatsen toch eigenlijk niet vrij zijn. In de meeste gevallen neemt n.l. bij deze z.g. halfgeleiders het geleidingsvermogen anders dan bij de metalen met stijgende temperatuur volgens een e -functie toe en is er ook een lichtelectrisch geleidingsvermogen te constateeren. Dit wijst er op, dat de electronen, die hier de geleiding veroorzaken, nog als gebonden electronen zijn op te vatten en dat ze, hetzij door de energie der temperatuurbeweging, hetzij door lichtenergie kunnen worden vrijgemaakt. Dit laatste wordt door Wilson¹¹⁾ in zijn theorie der halfgeleiders ook aangenomen. In den oorspronkelijken opzet van deze theorie werd ondersteld, dat electronen van de halfgeleiders (als stoe-

chiometrische verbinding opgevat) welke zich in een vollen energieband bevinden en dus niet tot het geleidingsvermogen bijdragen, door toevoer van een zeker bedrag aan energie in een leegen energieband kunnen worden gebracht, waarin ze wel aan de geleiding kunnen deelnemen. Daar in de latere jaren meer en meer gebleken is¹²⁾, dat zuivere stoechiometrische verbindingen geen halfgeleidende eigenschappen bezitten, maar eerst door den inbouw van bepaalde bijmengselen (in ons geval de overmaat van een der elementen boven de stoechiometrische verhouding) halfgeleidend worden, modificeerde Wilson¹³⁾ zijn theorie zoodanig, dat nu werd ondersteld, dat een zeker bedrag aan energie noodig is, om de electronen van die bijmengselen vrij te maken en ze in den voor de geleiding noodzakelijken leegen energieband te brengen. Ook hier wordt echter een homogeen evenwicht ondersteld in één phase, zoodat de massawerkingswet wordt toegepast op het evenwicht:

gebonden electron $\rightleftharpoons$ vrij electron + leege plaats.
Zijn er nu N beschikbare gebonden electronen en zijn er n gedissocieerd, dan geldt: $\frac{n^2}{N-n} = K$

en waar N kan worden ondersteld te zijn groot ten opzichte van n : $n^2 = K N$.

Het geleidingsvermogen is evenredig aan n en dus volgens deze opvatting evenredig aan $\sqrt{N}$, dus aan den wortel uit het aantal ingebouwde extra atomen.

Iets dergelijks hebben we nu ook in het bovenbeschreven beeld van Wagner en medewerkers. De electronen zijn daar nog niet vrij en moeten door toevoer van thermische energie (0.1 à 1 electronvolt) in den leegen band worden gebracht. In dat geval geldt dan echter, dat het geleidingsvermogen evenredig is aan den wortel uit het aantal beschikbare electronen en de constanten k in de bovengenoemde formules worden tweemaal zoo groot, waardoor ze nog minder met de experimenteel gevonden waarden overeenstemmen.

Nu moet direct worden opgemerkt, dat de evenredigheid tusschen het geleidingsvermogen en den wortel uit het aantal ingebouwde bijmengselen niet aanwezig is, maar dat veeleer het geleidingsvermogen evenredig of meer dan evenredig toeneemt met het aantal ingebouwde bijmengselen¹⁴⁾.

Het gedrag van deze halfgeleiders kan beter worden begrepen, als we eens een vergelijking maken met de verschijnselen der uitwendige electronen-emissie en de photo-electrische emissie van diverse kathodes, welke door adsorptie van alkaliatomen aan diëlectrische oppervlakken worden verkregen. Stel, dat we aan een baryumoxyde-oppervlak eenige baryumatomen adsorbeeren, dan hebben we ook een systeem gekregen, dat betrokken op de stoechiometrische formule BaO eenige baryumatomen te veel heeft. We hebben er vroeger op gewezen, dat dergelijke geadsorbeerde atomen zowel photo-electrisch als thermisch kunnen worden geïoniseerd en dat in deze ionisatie de verklaring moet worden gezien voor

⁹⁾ H. Dünwald en C. Wagner, Z. physik. Chem. (B) 22, 212 (1933).

¹⁰⁾ H. H. v. Baumbach en C. Wagner, Z. physik. Chem. (B) 22, 199 (1933).

¹¹⁾ A. H. Wilson, Proc. Roy. Soc. London (A) 133, 485 (1931).

¹²⁾ Vergel. b.v. B. Gudden, Ergebnisse d. exakten Naturwissenschaften 13, 223 (1934).

¹³⁾ A. H. Wilson, Proc. Roy. Soc. London (A) 134, 277 (1931).

¹⁴⁾ Vergel. o. a. A. Joffé, Actualités scientif. et industr. 87, 22 (1933).

de electronenemissie van aldus opgebouwde kathodes¹⁵⁾.

In plaats van atomen aan een uitwendig oppervlak te adsorberen is het ook mogelijk, hen in het zoutrooster aan inwendige oppervlakken (inwendige spleetjes enz.: „Lockerstellen”), die in elk zout, hoe zuiver het ook is, in groote getale aanwezig zijn¹⁶⁾, te adsorberen.

Verhit men b.v. keukenzout in natriumdamp, dan gebeurt inderdaad iets dergelijks als wat we in 't begin hebben gezegd: natriumatomen worden aan het oppervlak geioniseerd en electronen, gevolgd door positieve ionen, diffundeeren in het rooster¹⁷⁾. Ze blijven echter niet op willekeurige plaatsen tusschen de roosterpunten zitten, zooals in figuur 1 is ondersteld; de electronen, welke zijn ingediffundeerd, neutraliseeren natriumionen aan inwendige oppervlakken en vormen aldus inwendig geadsorbeerde natriumatomen, terwijl waarschijnlijk de in het rooster ingedrongen natriumionen ook wel aan inwendige oppervlakken zullen worden vastgelegd.

De hoeveelheid van dergelijke inwendig geadsorbeerde atomen hangt inderdaad sterk af van de voorgeschiedenis en de voorbehandeling van het zoutkristal, m.a.w. is afhankelijk van den inwendigen bouw van het kristal (is typisch structuurgevoelig). De indertijd door Pohl en medewerkers onderzochte lichtelectricisch gevoelige zoutkristallen hadden een overmaat van één atoom alkali-metaal op 10^6 moleculen alkalihalogenide, later heeft men dit aantal belangrijk kunnen vergrooten¹⁸⁾ en kwam men tot systemen, welke b.v. met de formule $\text{Na}_{1.001}\text{Cl}$ zouden kunnen worden weergegeven. In technische „oxydkathodes” en photokathodes worden behalve baryumatomen op het BaO of caesiumatomen op Cs_2O ook baryumatomen in het BaO en caesiumatomen in het Cs_2O ingebouwd en men zou aan deze oxyden b.v. de formule $\text{Ba}_{1.001}\text{O}$ of $\text{Cs}_{2.05}\text{O}$ kunnen toekennen¹⁹⁾.

In onze opvatting bevinden zich dus de inwendig geadsorbeerde atomen ook op gestoorde roosterplaatsen, maar deze storingsplaatsen zijn niet vrij door het rooster verplaatsbaar, zoodat het niet geoorloofd schijnt, hierop een behandeling toe te passen, alsof het een homogeen evenwicht is²⁰⁾.

Worden de inwendig geadsorbeerde atomen door toevoer van thermische energie of door lichtabsorptie geioniseerd, dan worden de electronen ditmaal niet naar buiten, maar in het rooster geëmitteerd, d.w.z. in een leegen toegelaten energieband van het rooster gebracht, waarin ze tot de geleiding bijdragen. Deze electronen loopen door het rooster tot ze weer op een ion van een inwendig oppervlak stooten, dat ze

neutraliseeren. De geleiding neemt evenredig aan het aantal ingebouwde atomen toe en ook is het geleidingsvermogen beter als de electronen een grooteren afstand door het rooster kunnen afleggen, alvorens te worden ingevangen. Zijn er nu veel storingsplaatsen bezet, dan wordt de geleiding daardoor nog eens extra beter en neemt dus meer dan evenredig met het aantal inwendig geadsorbeerde atomen toe.

Ook wanneer een extra hoeveelheid electronegatief element is opgenomen, zullen we een soortgelijk gedrag kunnen verwachten. We kunnen ook hier vrijwel de figuren 3 en 4 behouden, alleen onderstellen we, dat de dubbel (of hoger) geladen positieve ionen aan inwendige oppervlakken geadsorbeerd zijn. De hoeveelheden extra opgenomen electronegatief element zijn van dezelfde grootteorde als de zoo juist genoemde extra hoeveelheden electropositief element. Het boven besproken koperoxyduul varieert b.v. in zijn samenstelling tusschen $\text{Cu}_2\text{O}_{1.002}$ en $\text{Cu}_2\text{O}_{1.005}$ ²¹⁾, het zwarte nikkeloxyde (volkomen stoichiometrisch nikkeloxyde is lichtgeel) heeft volgens le Blanc en Sachse²²⁾ een samenstelling tot $\text{NiO}_{1.05}$, terwijl v. Baumbach en Wagner²³⁾ een samenstelling tot $\text{NiO}_{1.005}$ opgeven: het koperjoduur met extra jodium, dat reeds door Bädcker werd onderzocht, kon in zijn best geleidende samenstelling door de formule $\text{CuJ}_{1.005}$ worden weergegeven.

Wanneer we tot slot nog even tot de leege en volle energiebanden voor de electronen terugkeeren, dan kunnen we als voorbeeld weer het indiffundeeren der electronen in NaCl (bij de verhitting in

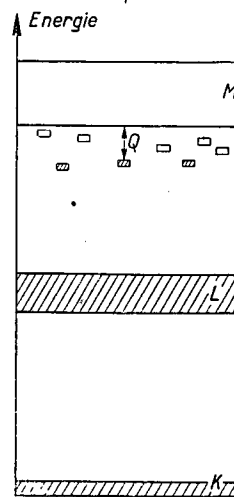


Fig. 5.

In het natriumionen-deelrooster in NaCl zijn de K- en L-banden der electronenniveaux geheel bezet, de M-band is geheel leeg. De M-niveaux van Na^+ -ionen aan roosterstoringplaatsen zijn ook onbezet. In geel verkleurd NaCl zijn eenige van deze laatste niveaux, welke lager liggen dan de leege M-band zelf, bezet (inwendig geadsorbeerde Na-atomen).

natriumdamp) beschouwen. In het deelrooster der natriumionen zijn de K-band en de L-band geheel vol, de M-band geheel leeg (fig. 5); ook zijn de

¹⁵⁾ J. H. de Boer, Chem. Weekblad 29, 34 (1932); J. H. de Boer en M. C. Teves, Z. Physik 83, 521 (1933).

¹⁶⁾ Vergel. o.a. A. Smekal, Z. techn. Physik 8, 561 (1927); Handbuch d. Physik (Geiger-Scheel) 24 (2), 795, Berlin, J. Springer 1933.

¹⁷⁾ O. Stasiw, Göttinger Nachr. 1932, 261, vergel. ook R. Hilsch en R. W. Pohl, Z. Physik 87, 78 (1933) en R. W. Pohl, Physik. Z. 35, 107 (1934).

¹⁸⁾ Vergel. b.v. E. Mollwo, Z. Physik 85, 60 (1933).

¹⁹⁾ Deze getallen betreffen een schatting van de hoeveelheid inwendig geadsorbeerd Ba, resp. Cs in een bepaald geval uit de bekende hoeveelheid, welke in totaal in- en uitwendig geadsorbeerd aanwezig is.

²⁰⁾ J. H. de Boer en W. Ch. van Geel, Physica (verschijnt binnenkort).

²¹⁾ M. le Blanc, H. Sachse en H. Schöpel, Ann. Physik 17, 334 (1933).

²²⁾ M. le Blanc en H. Sachse, Z. Elektrochem. 32, 204 (1926).

²³⁾ H. H. v. Baumbach en C. Wagner, Z. physik. Chem. (B) 24, 59 (1934).

M-niveaux der natriumionen aan inwendige oppervlakken leeg; van deze niveaux ligt een zeker aantal lager dan de M-band van het rooster (in de figuur met open hokjes aangegeven). De electronen loopen in den M-band en zullen, wanneer ze op de ionen der storingsplaatsen stooten, deze neutraliseeren, d.w.z. het desbetreffend niveau bezetten. In evenwicht wordt liefst het laagstgelegen niveau bezet, daarna de volgende enz. (aangegeven door gearceerde hokjes).

In het cuproionendeelrooster van CuJ is de M-band geheel bezet, alsmede de, gedeeltelijk lager, gedeeltelijk hoger gelegen, niveaux van cuprionen aan roosterstoringsplaatsen (fig. 6). Indien er bij het opnemen van jodium electronen moeten worden weggenomen, zal dit zijn van de hoogstgelegen niveaux der cuprionen aan die storingsplaatsen, welke daarvoor cupri-ionen worden.

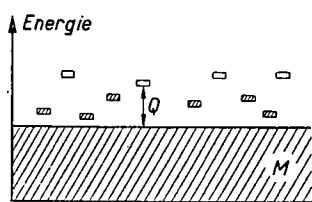


Fig. 6.

In het Cu⁺-ionen-deelrooster van CuJ is de M-band van electronenniveaux geheel bezet, alsmede ook de M-niveaux van de Cu⁺-ionen aan roosterstoringsplaatsen. Bij inbouw van extra jodium worden van enkele hoger dan de M-band gelegen M-niveaux van Cu⁺-ionen aan roosterstoringsplaatsen de electronen weggenomen, waardoor deze ionen Cu⁺⁺-ionen worden.

Bij de halfgeleiding nu worden (fig. 5) electronen door toevoer van het energiebedrag Q uit de thermische energie in den leegen band gebracht en hebben we geleiding, of springt een electron uit den vollen band (fig. 6) naar een leeg hokje er boven, waardoor we in den band defectgeleiding hebben. We zien nu direct in, dat de te overwinnen losbreekarbeid Q des te kleiner zal zijn, naarmate meer atomen zijn ingebouwd, daar in dat geval ook dichter bij den band gelegen hokjes worden bezet, resp. leeggemaakt. Inderdaad wordt dit waargenomen; zoo neemt bij voortschrijdende zuurstofopneming door Cu₂O de losbreekarbeid van 0.72 electronvolt tot 0.13 electronvolt af²⁴⁾.

Soms is de ligging dezer extra niveaux zoodanig, dat bij voldoende bezetting, resp. ontruiming van de niveaux der storingsplaatsen niveaux worden gebruikt, welke met de energieband van het rooster zelve samenvallen. (Dit zal dus het geval zijn als alle in figuur 5 onder den band gelegen hokjes bezet zijn, resp. alle in figuur 6 boven den band gelegen hokjes leeg en bij de voortgaande opneming van electropositief resp. electronegatief bestanddeel te bezetten, resp. leeg te maken hokjes in het energiegebied van den band vallen). De losbreekarbeid is dan *nul* geworden, hetgeen in ons beeld wil zeggen, dat geen energietoevoer noodig is om het inwendig geadsorbeerde atoom te ioniseeren. Het electron (resp. de leege plaats) bevindt zich dan „vrij” in het rooster en we naderen aldus meer tot het geval, aan-

gegeven in de teekeningen 1 tot en met 4; maar, en dat is belangrijk, er is nu ook geen losbreekarbeid meer. Bij zilversulfide is dit blijkbaar het geval; we hebben hier zuiver metallische geleiding met een kleine daling van het geleidingsvermogen bij temperatuurverhooging zooals bij metalen. Dit geleidingsvermogen is aan den inbouw van een voldoende hoeveelheid zilver te danken. Wordt zwavel opgenomen, dan verdwijnen de zilveratomen met de kleinste losbreekarbeid (hier = 0) het eerst en verkrijgt men een slechter geleidend preparaat met een positieven temperatuurcoëfficiënt van het geleidingsvermogen, waarbij dus wel weer van een eindige losbreekarbeid sprake is²⁵⁾.

Iets dergelijks vinden we ook bij cuprojodide; als nog slechts weinig jodium is opgenomen, is de temperatuurcoëfficiënt van het geleidingsvermogen nog positief en is er van een losbreekarbeid sprake; wordt meer jodium opgenomen, dan wordt het preparaat CuJ_{1.005} verkregen, dat een zuivere metallische geleiding met een negatieven temperatuurcoëfficiënt van het geleidingsvermogen vertoont²⁵⁾.

Wat de afhankelijkheid van den zuurstofdruk of de jodiumconcentratie betreft zij slechts opgemerkt, dat volgens onze opvatting we dus met een adsorptieverschijnsel hebben te maken en dat in zeer vele gevallen over een bepaald druk- of concentratiebereik de adsorptie-isotherme, zooals bekend is, kan worden

voorgesteld door de empirische formule $m = Kp^{\frac{1}{k}}$, waarin m de hoeveelheid geadsorbeerde stof betekent en waarin de constante $\frac{1}{k}$ waarden kan bezitten, welke tuschen 0.1 en 1 liggen. Is de geleiding²⁷⁾ evenredig aan m, dan gelden dus ook de bovengenoemde empirische formules:

$$\chi = Cp^{\frac{1}{k}}$$

Summary. When in a chemical compound a small deviation from the stoichiometric composition exists, some places of disturbance in the salt lattice result from this deviation. The description given by Wagner and collaborators is modified in this way that the places of disturbance are not assumed to be in thermodynamic equilibrium with the salt lattice itself, but that the surplus of atoms of one kind (over the stoichiometric composition) is internally adsorbed on places of disturbance which are situated at different places in the lattice („Lockerstellen”). By this assumption many particularities of the electronic conduction in these cases may be understood, particularly the energy necessary for loosening the electrons in the lattice and the decrease of this energy, when the deviation from stoichiometric composition is increased.

Eindhoven, Natuurkundig Laboratorium der N.V. Philips' Gloeilampenfabrieken.

²⁴⁾ W. P. Jusé en B. W. Kurtchatow, Physik. Z. Sowj. Union 2, 453 (1932).

²⁵⁾ C. Tubandt en H. Reinhold, Z. physik. Chem., Bodenstein-Festband, 874 (1931).

²⁶⁾ K. Bädcker, Ann. Physik 29, 566 (1909).

²⁷⁾ Strikt genomen spreekt men bij halfgeleiders beter niet van specifiek geleidingsvermogen.

545.727.61

KRITISCHE BESCHOUWING OVER DE
METHODE TER BEPALING VAN
NAPHTALINE IN GAS MET BEHULP
VAN PIKRINEZUUR.

door
J. A. VAN DIJK.

De grondslag der methode berust op de eigenschap van naphthaline om met pikrinezuur een onoplosbare verbinding, $C_{10}H_8 \cdot C_6H_2(NO_2)_3OH$, naphthalinepikraat, te vormen.

Men leidt daatoo den naphthalinedamp bevattenden gasstroom door een pikrinezuuroplossing, waarbij de pikraatvorming optreedt.

De hoeveelheid gebonden naphthaline kan bepaald worden zoowel uit de vermindering in sterkte der pikrinezuuroplossing ¹⁾ als uit de hoeveelheid neerslag zelf door dit, na scherp te hebben afgezogen, met kokend water te ontleiden en te titreeren.

In 1908 en 1909 toonden Jorissen en Rutten ²⁾ aan, dat er direct een kwantitative binding tusschen pikrinezuur en naphthaline tot stand kwam, indien in de waschvloeistof tevens pikrinezuurkristallen aanwezig waren.

Een achttal jaren later verschijnt een mededeeling van Knublauch ³⁾, waarin deze voorschrijft voor de binding van naphthaline een verzadigde pikrinezuuroplossing te nemen, dus zonder kristallen van pikrinezuur, hetgeen de bepaling ongetwijfeld vereenvoudigde.

Jorissen en Rutten hadden echter juist aange-toond, dat er dan geen kwantitatieve absorptie plaats heeft.

Hoe dan ook, de methode-Rutten geraakte op den achtergrond en algemeen werd het voorschrift van Knublauch gevolgd, waartoe in ons land Pieters en medewerkers ⁴⁾ veel hebben bijgedragen door hun gunstig oordeel over de methode-Knublauch.

Pieters verklaarde het verschil in voorschrift uit het meningsverschil, dat bestond ten aanzien van de oplosbaarheid van naphthalinepikraat in een pikrinezuuroplossing en toont aan, dat het pikraat zelfs in een 0,3 procentige pikrinezuuroplossing onoplosbaar is, waaruit dus volgt, dat de methode Rutten noodeloos gecompliceerd is. Een bepaald bewijs echter, dat nu ook in een oplossing van pikrinezuur sterker dan 0,3 procentig de naphthaline uit een gasstroom volledig geabsorbeerd wordt, is dit niet.

Al experimenteerende kwamen de gebreken der methode-Knublauch voor den dag; in sommige gevallen werden redelijk goede uitkomsten verkregen en in andere gevallen weer niet.

Men verkrijgt bijv. een zeer onvolledige absorptie, indien men, bij de bepaling van naphthaline in teer, de temperatuur der pikrinezuuroplossing op 40° tot

45° C houdt, zooals Flachs ⁵⁾ raadt, om condensatie van lichte koolwaterstoffen te voorkomen, welke storend op de bepaling werken of deze onmogelijk maken.

De ervaring in het laboratorium der Haagsche gasfabriek en van anderen, leert, dat reeds bij lagere temperaturen dan 40° C een onvolledige absorptie plaats heeft.

Eenigen tijd geleden vond men in een Duitsch werkje ⁶⁾ over gasanalyses dan ook uitdrukkelijk voorgeschreven de temperatuur der pikrinezuuroplossing op 4—7° C te houden teneinde een kwantitatieve absorptie van de in den gasstroom aanwezige naphthaline te verkrijgen.

Naar aanleiding hiervan werden door mij eenige proeven verricht, volgens Knublauch, waarvan de uitkomsten in de bijgevoegde tabel verzameld zijn.

gemiddelde naphthalinecon- centratie in de doorgevoerde lucht, g per 100 m ³ .	gewichtsvermin- dering van het U-buisje in mg.	geabsorbeerd door de pikrinezuur- oplossing in mg.	percentage geabsorbeerd.	temperatuur der pikrinezuur- oplossing in °C.	methode.
40	63.7	62.5	98	19	Knublauch.
40	77.0	75.5	98	19	"
a) 11	38.0	32.8	86	18	"
8	75.1	45.5	60½	20	"
8	49.7	30.3	61	22	"
8	42.2	42.8	—	20—21	Rutten.
8	31.8	31.4	—	20—21	"
25	33.9	34.0	—	29—30	"
25	55.0	53.9	—	28—29	"
13	57.8	57.5	—	24—25	"

Men ziet, dat bij kleinere naphthalineconcentraties in het gas een zeer onvolledige binding optreedt. Tezelfder tijd verscheen een mededeeling van Seebaum en Oppelt ⁷⁾, waarin achtereenvolgens aange-toond wordt: de afhankelijkheid van de volledigheid der naphthalinebinding van de concentratie der pikrinezuuroplossing, van de temperatuur dezer oplossing en van de concentratie van de naphthaline in het gas.

Er kwamen dus bij de methode-Knublauch dezelfde bezwaren voor den dag, welke Rutten er in 1908 juist toe gebracht hadden de absorptie der naphthaline bij aanwezigheid van pikrinezuurkristallen te doen geschieden.

De door Seebaum en Oppelt voorgestelde oplossing om de onvolledigheid der absorptie te ontgaan, n.l. de koeling der pikrinezuuroplossing op een temperatuur van 4—7° C, is echter niet onder alle omstandigheden even eenvoudig ⁸⁾ of ongevaarlijk. Men denke bijv. aan het gemakkelijker condenseeren van lichte koolwaterstoffen in de absorptievloeistof met de bezwaren daaraan verbonden.

Pieters en medewerkers ⁹⁾ hebben de bevindingen van de genoemde onderzoekers in hoofdzaak kunnen bevestigen, doch vinden een temperatuur van

¹⁾ Brender à Brandis, De scheikunde van het gasbedrijf, 1916, pag. 117; Waterman en Perquin, Bedrijfscontrole in de gasfabriek, 1928, pag. 52.

²⁾ Het Gas 28, 447 (1908); Chem. Weekblad 6, 261 (1909); J. Soc. Chem. Ind 28, No. 22 (1909).

³⁾ Knublauch J. Gasbel. 59, 525, 540 (1916); 61, 134, 145 (1918).

⁴⁾ Pieters en Smeets, Het Gas 52, 134 (1932); Pieters en Mannens, Het Gas 52, 313 (1932).

⁵⁾ Monatsbull. Schweiz. Vereins u. Gas- wasserfachmännern (1928).

⁶⁾ Analytische Methoden für die Untersuchung von Kokegas, Ruhrgas A.G., Essen 1933.

⁷⁾ Seebaum en Oppelt, Gas u. Wasserfach 77, 280 (1934).

⁸⁾ Zwieg en Kossendey, Gas u. Wasserfach 78, 101 (1935).

⁹⁾ Pieters, Penners en Hartman, Het Gas 54, 430 (1934).

15° C laag genoeg, om praktisch al de in het gas aanwezige naphtaline te binden. Voorts merken zij terecht op, dat de hoeveelheid naphtaline, die door de pikrinezuuroplossing wordt doorgelaten vrijwel onafhankelijk is van het naphtalinegehalte van het gas.

Ten overvloede haal ik de volgende zinsneden uit het artikel van Seebaum en Oppelt aan.

„Schon bei Temperaturen der Absorptionsflüssigkeit über 10° C findet man zu wenig Naphtalin, bei Temperaturen von etwa 25° C bleibt bei geringeren Naphtalingehalten die Pikrinsäurelösung völlig klar, sodass Naphtalinfreiheit des Gases vorgetäuscht wird”.

„Für grössere Naphtalingehalten findet man bei höheren Temperaturen ebenfalls zu wenig Naphtalin, wenn auch eine Pikratbildung noch bei Temperaturen von etwa 25° C eintritt”.

„Auch bei den höheren Naphtalinkonzentrationen im Gas ist also die Versuchstemperatur von Einfluss auf die angezeigte Menge Naphtalin, wenn auch der prozentuale Fehler wesentlich niedriger ist als bei geringen Naphtalinkonzentrationen”.

De eindconclusie van Pieters en zijn medewerkers is, dat voor een praktische bepaling van naphtaline in gas (ook gezuiverd koolgas) de pikrinezuuroplossing een temperatuur van 15° C mag hebben en dat het verder pas bij zeer lage naphtalinegehalten noodzakelijk is op 4—7° C af te koelen. Verder moeten twee waschflesschen gebruikt worden met 80—100 cm³ oplossing.

In het gebruik van twee waschflesschen schuilt een zeker gevaar. Want indien men den gasstroom zoo snel door de waschvloeistof voert, dat de binding dientengevolge onvolledig is, zal de kans bestaan, dat deze restconcentratie naphtaline niet of zeer onvolledig door de tweede flesch wordt opgenomen. De tweede flesch is dus eigenlijk overbodig.

Verder blijkt uit dit voorschrift van Pieters niet duidelijk, in welk geval men koelen moet op 4—7° C en wanneer men dit kan nalaten.

Tegenover de methode-Knublauch, verbeterd door Seebaum en Oppelt, staat nog altijd de methode-Rutten, welke bij kamertemperatuur toch tot een volledige absorptie der naphtaline leidt, zelfs bij zeer geringe naphtalineconcentraties in het gas. Er werden dienaangaande eenige controleproeven verricht, waarvan de resultaten in de tabel te vinden zijn.

Wij zullen nu het ternaire stelsel pikrinezuur, naphtaline, water eens nader bezien.

Aangezien de eenig mogelijke verbinding tusschen naphtaline en pikrinezuur, het pikraat, alsmede naphtaline zelf een zeer geringe oplosbaarheid in water bezitten, kan de figuur, als rechthoekige driehoek geteekend, slechts een zeer schematische voorstelling van het stelsel geven.

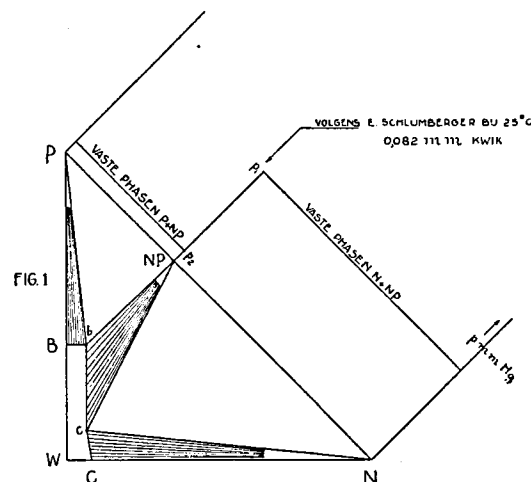
De lijnen bc en cC behooren dus eigenlijk samen te vallen met PW, terwijl de afstand BW in werkelijkheid ongeveer een honderste is van PW.

In figuur 2 is de driehoek zeer groot gedacht, terwijl slechts de hoek is geteekend, waarin de oplosbaarheidslijnen vallen.

Jorissen en Rutten²⁾ hebben de ligging der punten B, b en c in den driehoek bij 25° C bepaald. Per 100 gram oplossing bevinden zich, in punt C (fig. 1) 0.183 g pikrinezuur en een spoor naphtaline, in punt

b 1.44 g pikrinezuur en 0.0027 g naphtaline en in punt B 1.33 g pikrinezuur.

Bij de naphtalinebepaling volgens Rutten gaan we uit van een oplossing, waarin vast pikrinezuur aanwezig is, bijv. voorgesteld door punt D in



figuur 2. Na naphtalineabsorptie geeft bijv. punt A de samenstelling aan. Zoowel pikraat als vast pikrinezuur zijn aanwezig en de oplossing heeft de samenstelling b.

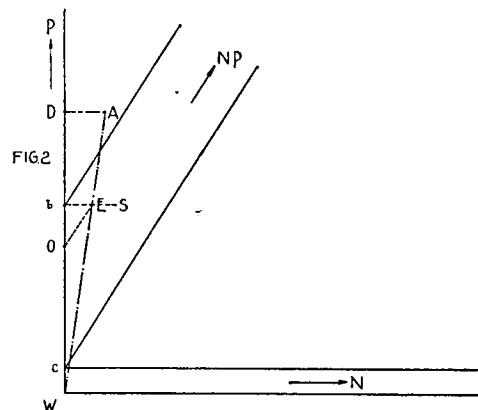
Nu wordt water toegevoegd om de pikrinezuurkristallen, welke door indampen der verzadigde oplossing zijn ontstaan, weer op te lossen. Het punt A verschuift in de richting AW naar W tot punt E. We zijn nu in het gebied gekomen, waar als vaste fase alleen pikraat mogelijk is. De oplossing, die bij E behoort, wordt voorgesteld door punt O.

Volgens Knublauch gaan we van een verzadigde pikrinezuuroplossing uit en komen na naphtalineabsorptie uit bijv. in punt S, waarbij eveneens alleen pikraat als vaste fase mogelijk is.

Hoe komt het nu, dat hoewel de oplosbaarheid van pikraat zeer gering is, bij de methode-Rutten wel een kwantitatieve binding optreedt en dit bij de methode-Knublauch niet het geval behoeft te zijn.

Hier is het immers afhankelijk van de concentratie van het pikrinezuur en van de temperatuur der pikrinezuuroplossing.

Deze afhankelijkheden wijzen er duidelijk op, dat het naphtalinepikraat bij kamertemperatuur een merkbare naphtalinedampspanning bezit.



In figuur 1 zijn de dampspanningen, die bij een bepaalde temperatuur optreden, langs de lijn PN in het ternaire evenwicht schematisch voorgesteld.

Ter plaatse van de verbinding treedt een sprong op. Indien als vaste fasen naphthaline en pikraat aanwezig zijn, heeft het mengsel de dampspanning van zuivere naphthaline; na den sprong, waar pikraat en pikrinezuur als vaste fasen aanwezig zijn, heeft men een naphthalinedampspanning als gevolg van de dissociatie van het pikraat. In punt c heerscht dus de maximum-naphthalinedampspanning, die bij een bepaalde temperatuur mogelijk is en in punt b de minimum-naphthalinedampspanning.

Van b naar c heeft men geleidelijke stijging der naphthalinedampspanning. Hoe het verloop daarvan is, zal nog nader in studie genomen worden.

Wanneer men dus naphthalinepikraat suspendeert of laat ontstaan in een pikrinezuuroplossing, zal de naphthalinedampspanning hiervan grooter zijn naarmate de concentratie van het pikrinezuur daalt.

Het gas heeft dus na het verlaten van het waschfleschje met pikrinezuur nog een zekere naphthalinedampspanning, welke minimaal is, indien men gezorgd heeft, dat de concentratie der waschvloei-stof steeds door punt b voorgesteld wordt; er moet dus steeds vast pikrinezuur aanwezig zijn, om de oplossing verzadigd te houden.

Bij een bepaalde temperatuur der pikrinezuuroplossing worden de verliezen procentisch steeds grooter, naarmate de concentratie der naphthaline in het gas daalt. Men kan dit ondervangen door de temperatuur der oplossing laag te houden, bijv. 4—7° C, zooals Seebaum en Oppelt voorschrijven.

Doch meer voor de hand ligt het om bij kamertemperatuur te werken en te zorgen, dat de oplossing steeds verzadigd blijft, zooals Rutten voorschrijft. Men kan dan zelfs zonder bezwaar bij 25° C werken, zooals uit de tabel blijkt.

Het is wellicht te begrijpen, dat de methode-Rutten, zooals ze indertijd werd voorgeschreven¹⁾ velen heeft afgeschrikt. Men kan echter de bepaling als volgt wat vereenvoudigen: in een waschfleschje, vervaardigd van een gewoon kookkolfje van 250 cm³, pipetteert men 150 cm³ van een bij kamertemperatuur verzadigde pikrinezuuroplossing.

Het kolfje met inhoud, zonder steel, wordt tot in tienden van grammen nauwkeurig gewogen en vervolgens verwarmd. Door koken wordt de oplossing tot ongeveer twee-derden van zijn volume gebracht. Na afkoelen op kamertemperatuur en schudden kristalliseert de overmaat pikrinezuur uit in fijne naaldjes.

Na het doorleiden van het naphthalinehoudende gas spoelt men het pikrinezuur, dat zich aan de steel bevindt, terug in het kolfje en brengt dit door aanvullen met water tot het oorspronkelijke gewicht terug. Hierbij kan het gewicht van het pikraat verwaarloosd worden.

Het kolfje wordt goed met een kurk afgesloten en een paar uur op 40° C gehouden, terwijl van tijd tot tijd even geschud moet worden. De naaldjes pikrinezuur lossen dan weer op en na afkoelen op kamertemperatuur filtreert men het pikraat af, waarna van het filtraat 50 cm³ lang jodometrischen weg getitreerd worden. Evenzoo titreert men 50 cm³ der uitgangsooplossing en uit het titratieverschil kan men de hoeveelheid gebonden naphthaline berekenen.

Dit gaat vlugger, dan wanneer men het pikraat zelf verzamelt en ontleedt met kokend water.

De titratie is zeer nauwkeurig, indien men deze

jodometrisch uitvoert, daar hierbij, zooals bekend, een buitengewoon scherpe kleuromslag optreedt.

Bij de bepalingen, die hier ter controle verricht zijn, is gebleken dat een tweede kolfje steeds helder bleef, wanneer de gassnelheid van doorleiden niet tot het uiterste opgevoerd werd, maar bijv. 15—25 l per uur bedroeg. Een enkel waschkolfje is dus voldoende.

Droge naphthalinevrije lucht werd door een U-buisje met zuivere naphthaline geleid. De met naphthaline beladen luchtstroom werd door pikrinezuur geleid en de hoeveelheid lucht gemeten, waaruit de gemiddelde naphthalineconcentratie in de lucht berekend kon worden.

Door aan het U-buisje verschillende temperaturen te geven werd deze concentratie gevarieerd.

In één geval werd aan de waschvloei-stof voor het gebruik wat pikraat toegevoegd (zie in de tabel bij a)) met de bedoeling dit als entkristalletjes te laten fungeren, zonder dat dit evenwel resultaat opleverde. Volledigheidshalve wordt dit hier echter vermeld.

Tenslotte een enkel woord over de naphthalinebepaling in teer- en olieproducten.

Het besprokene over de bepaling in gas geldt vanzelf hiervoor, omdat men de naphthaline uit de olie verwijderd door middel van een luchtstroom, die haar transporteert naar een pikrinezuuroplossing. Hoe meer naphthaline uit de olie verwijderd wordt, hoe geringer de concentratie in de lucht zal zijn; en koelt men de pikrinezuuroplossing niet tot 4 à 7° C, dan loopt men gevaar in het laatste stadium het pikraat weer te ontleiden, indien n.l. de naphthalinedampspanning in de lucht zoo ver gedaald is, dat ze beneden de spanning van de naphthaline van het pikraat in de waschvloei-stof ligt.

Dat het ook hier gewenscht is de methode-Rutten te gebruiken, moge mede blijken uit de volgende proef.

Van een ontaromatiseerde gasolie werd een 2 procentige naphthalineoplossing gemaakt en hiervan twee porties afgewogen, waarin op de bekende wijze naphthaline werd bepaald.

Ook hier blijkt de methode-Rutten bij kamertemperatuur betere uitkomsten te geven dan de methode-Knublauch bij 15° C.

olie afgewogen g.	hierin bevindt zich naphthaline mg.	gevonden mg.	Temp. der pikrinezuuroplossing.	methode.
3 312	66.2	61.1	14—15 °C	Knublauch.
2.365	47.3	46.8	19—20 °C	Rutten.

Den Haag, Januari 1935, Gasfabriek Trekvliet.

54.007 : 331.6(492)

JAARVERSLAG DER COMMISSIE VOOR TEWERKSTELLING EN CRISISFONDS.

De Commissie brengt voor het eerst verslag uit over de werkzaamheden van een geheel jaar. De wijze van werken is dit jaar 'dezelfde gebleven.

Met dengene, die zich voor tewerkstelling aanmeldt, wordt overlegd (liefst mondeling), welk werk voor hem in aanmerking komt, en dan wordt een geschikte plaats voor hem gezocht. Deze wordt, dank zij de algemeene bereidwilligheid van laboratoriumleiders, meestal spoedig gevonden. Op grond van vertrouwelijke informatie over de financiële omstandigheden van den practicant en zijn naaste familie wordt besloten, of trein- en laboratoriumkosten zullen worden vergoed, dan wel een tegemoetkoming in levensonderhoud zal worden gegeven (die dan gewoonlijk f 25.— voor ongehuwden, f 50.— voor gehuwden bedraagt). Een lid der Commissie wordt aangezocht, om het contact met laboratoriumleider en practicant te onderhouden, zich te overtuigen, dat er behoorlijk gewerkt wordt, en eens per drie maanden een overzicht van uitkomsten te vergen. Een dergelijk contact is tot nu toe slechts gehouden voor die gevallen van tewerkstelling, waarin de Commissie ook financieel betrokken was. Het blijkt echter ook voor andere gevallen gewenscht en zal hiervoor, zoo mogelijk, eveneens gevestigd worden.

Het betreffende gemak, waarmede nog practicanten geplaatst worden in werk, dat zij zelve ambieeren, verklaart, dat het vaak niet gelukt te voldoen aan inkomende aanbiedingen van volontairs-plaatsen door laboratoriumleiders of aanvragen om assistentie, hoezeer deze ook op prijs gesteld worden. Wij hebben daarom thans besloten dergelijke aanbiedingen (met toestemming van den vrager) in het Chemisch Weekblad te publiceeren.

In het verslagjaar hebben 44 werkloze chemici de bemiddeling der Commissie ingeroepen.

In totaal hebben in 1934 onder onze auspiciën géwerkt 37 personen, van wie 18 in hoogeschool-laboratoria, 12 in praktijk-laboratoria, 7 in fabrieks-laboratoria. Aan 20 dezer personen keerde de Commissie persoonlijke toelagen uit, aan 2 alleen vergoeding voor gemaakte kosten. Onder de overigen zijn er, die uit andere bron geldelijke tegemoetkomingen ontvingen.

De kosten der tewerkstelling zijn gedragen door het daarvoor gestichte Crisisfonds der Nederl. Chem. Vereeniging en door de Stichting tot Verruiming van Werkgelegenheid voor Academisch Gevormden (secretariaat: Dr. J. H. Wesselings, Dept. van Onderwijs), op basis van de regelen voor samenwerking met deze Stichting, welke in het Chemisch Weekblad van 16 Juni 1934 en in de groote pers zijn gepubliceerd. Deze regelen komen hierop neer, dat de Commissie T. & C. ook bij de Stichting W. A. G. inkomende aanvragen van chemici behandelt, dat de uitkeeringen, voor zoover zij aan leden der Ned. Chem. Vereeniging geschieden, door Stichting en Ned. Chem. Vereeniging (ieder voor de helft), voor zoover zij aan niet-leden ten goede komen, geheel door de Stichting W. A. G. worden bekostigd. Door deze samenwerking was het mogelijk in dit jaar ook jeugdige niet-leden der Ned. Chem. Vereeniging financieel tegemoet te komen.

De beschikbare gelden zijn in 1934 voor het werk op de ontworpen bescheiden basis toereikend geweest. Een beroep op de leden om particuliere bijdragen werd daarom dit jaar niet gedaan. Wel werd een begin gemaakt met het bijeenbrengen van gelden voor uitkeeringen aan te werk te stellen chemici,

te wier behoefte noch de gelden uit het Crisisfonds, noch die van de Stichting mochten worden gebruikt. Dat zijn: uit posities in de maatschappij ontslagen niet-leden der Ned. Chem. Vereeniging. Dit bijzondere fonds is nog niet aangesproken.

De volgende publicaties van onder onze auspiciën werkende chemici zijn in 1934 verschenen:

Dr. L. C. J. te Boekhorst. Het critisch oliëgehalte van lijnolie- en lijnolie-standverven. Verfkroniek van 15 Maart 1934.

Dr. L. C. J. te Boekhorst. Nogmaals het critisch oliegehalte. Verfkroniek van 15 April 1934.

Dr. Ing. H. C. S. Snethlage. Über die Gehaltsbestimmung von Natriumthiosulfatlösung met Kaliumbichromat. Rec. trav. chim. 15 Mei 1934.

Andere publicaties zijn in voorbereiding. De geregeld binnenkomende drie-maandelijksche verslagen van verricht werk worden in dien vorm niet gepubliceerd.

Het verschaft werk was voor een deel van zuiver wetenschappelijken aard, organisch, fysisch-chemisch, bio-chemisch. Onderwerpen van toegepaste wetenschap waren de volgende:

Differentiatie van de melkzuurbacteriën, die in normale zuursels voorkomen.

De vorming van humusstoffen bij de aantasting van hout door fungi en de eigenschappen dier producten.

Over grastetanie bij runderen.

Invloeden van vermageringsmiddelen bij de baksteenfabricage en uitslag en verweering van baksteen.

Chemisch onderzoek van acustische materialen.

Standaardiseering van reuk- en smaakproeven van drinkwater.

Enkele practicanten hebben een specialen leertijd doorgemaakt in een praktijklaboratorium, om oefening in de aldaar gevolgde methoden van onderzoek te verkrijgen (proefstations, keuringsdiensten).

Anderen kregen gelegenheid voor een leerjaar in een fabriek (broodbakkerij, bierbrouwerij, wascherij, suikerraffinaderij, pharmaceutische fabriek, stikstofbindingsbedrijf).

De in het jaarverslag 1933 aangekondigde enquête onder de in 1931, 1932 en 1933 afgestudeerde leden der vereeniging, heeft den volgenden uitslag opgeleverd:

De 242 in 1931 t/m 1933 gevormde chemici, leden der Vereeniging, kunnen wat hunne werkzaamheden betreft in de volgende groepen worden onderscheiden:

Praktijk.		Universiteit.		Onderwijs.	
betaald	onbetaald	betaald	onbetaald	betaald	onbetaald
57	17	27	33	14	1

geen antwoord op circulaires: 93.

Een overeenkomstige enquête voor de niet-leden leverde geen resultaat, doordat de Commissie van dezen wel de namen en de studieplaats, maar geen nauwkeurig adres wist.

Geregeld werd aan chemici, leden en niet-leden der Ned. Chem. Vereeniging, die volgens opgave in het Chemisch Weekblad van 1934 doctoraal- of ingenieursexamen deden of promoveerden, per cir-

culaire de bemiddeling der Commissie aangeboden voor het vinden van leerzame en nuttige bezigheid. In het geheel waren dit 99 personen (Amsterdam 8, Leiden 18, Utrecht 17, Groningen 13, Delft 43).

Op deze circulaire kwamen slechts 33 antwoorden in, waaronder vele van personen, die melden voorloopig nog geen behoefte aan onze bemiddeling te hebben. Blijkbaar vinden dus nog vele afstudeerenden voor zichzelf betaald of onbetaald werk.

Met erkentelijkheid wordt de van de regeering ondervonden medewerking tot het welslagen van onzen arbeid gememoreerd. De krachtige steun van de Stichting W. A. G. werd reeds vermeld. Het Departement van Onderwijs begunstigde de plaatsing van hospitanten bij het middelbaar onderwijs, het Departement van Sociale Zaken die van werkloze chemici in de daaronder ressorteerende laboratoria, het Departement van Defensie liet een werklozen chemicus toe in een intendance-laboratorium Burgemeester en Wethouders van Amsterdam onthieven een Nederlandschen chemicus met buitenlandsch diploma van de betaling van inschrijfgeld bij tewerkstelling in een universiteitslaboratorium. Medewerking werd in het algemeen toegezegd door het Departement van Economische Zaken (Werkverschaffing en Steunverleening), door de Centrale Organisatie voor Toegepast Natuurwetenschappelijk Onderzoek (secretariaat: Ir. de Mooy, Willem Witsenplein 6, Den Haag) en door het Instituut voor Documentatie en Registratuur (directeur: Ir. J. J. Roeloffs Valk, Willem Witsenplein 6, Den Haag), bij hetwelk reeds enkelen onzer practicanten hebben gewerkt. Ook bij de technisch-wetenschappelijke commissies der Stichting voor Materiaalonderzoek zijn reeds een tweetal onzer practicanten geplaatst.

Contact is verkregen en inlichtingen over onze werkwijze zijn verstrekt aan verschillende instellingen met verwante doelstelling:

De Nederlandsche Botanische Vereeniging (secretariaat: Dr. M. J. Sirks, Wageningen).

Het Koninklijk Instituut van Ingenieurs (Nieuworganisatie, secretariaat: Ir. J. F. van Weelden, Prinsesegracht 23, Den Haag).

Het Verbond van Electrotechnische Handel en Industrie, Prins Hendrikkade 33, Amsterdam-C.

De vereeniging van werkzoekenden met volledige M.O.-bevoegdheid (secretariaat: P. Coenraad, Harenmakersstraat 15, Zaandam).

Comité voor gerepatrieerden uit Oost- en West-Indië (secretariaat: H. E. K. Ezerman, v. d. Duyn v. Maasdamlaan 2, Arnhem).

Comité voor werkloze intellectueelen (secretariaat: P. v. Lookeren Campagne, Laan Copes v. Cattenburch 6, Den Haag).

Vereeniging van Oud-Indische suikergeëmployeerden (secretariaat: W. J. Hoffman, Begoniastraat 293, Den Haag).

Nederlandsch-Indische Onderwijs- en Studiekas (Koloniaal Instituut, Mauritskade 66, Amsterdam-O.).

Met de Chemische Arbeidsbeurs van Dr. Jorissen heeft onze Commissie natuurlijk steeds voeling gehouden. Deze samenwerking heeft in December ge-

leid tot het overnemen van de dossiers dier instelling door het bureau der Commissie T. & C. en het opnemen van Dr. Jorissen in dat bureau. Van de werkzaamheden der Arbeidsbeurs wordt afzonderlijk aan het Algemeen Bestuur der Ned. Chem. Vereeniging verslag uitgebracht.

Het jaarverslag dient ten slotte nog aan te wijzen, wat men meent in het volgende jaar te moeten en te kunnen doen. Allereerst moet het werk op de gangbaar gebleken wijze worden voortgezet. Dit reeds zal bij het toenemen der aanvragen en het voller worden van alle laboratoria steeds meer en moeilijker werk geven. Het zal vermoedelijk ook — niettegenstaande den financieelen bijstand der Stichting W. A. G. — meer geld vorderen dan de Nederl. Chem. Vereeniging tot onze beschikking zal kunnen stellen.

In den loop van 1935 zullen wij er dus toe over moeten gaan een beroep op de offervaardigheid der leden te doen, hetgeen dan een even mooi resultaat moge opleveren, als toen wij ons in 1933 tot hen richtten. Maar ook het karakter van het werk zal anders moeten worden. Naar gelang meer werkrachten ter beschikking komen en de afzonderlijke plaatsing moeilijker wordt, zal meer en meer getracht moeten worden te geraken tot het verstrekken van grootere opdrachten aan groepen van chemici onder gezamenlijke leiding, zoo mogelijk opdrachten van maatschappelijk belang. Zulk werk zal nog weer meer geld kosten; er zijn echter aanwijzingen, dat er ook geld voor te vinden zal zijn. Moge het volgend jaarverslag hierover meer kunnen mededeelen.

Het bureau der Commissie T. en C.,
JAN SMIT,
C. A. LOBRY DE BRUIYN.
T. VAN DER LINDEN.
W. P. JORISSEN.
H. W. MAUSER.
JAN STRAUB.

Vergadering en spreekuur van het bureau worden gehouden op Maandag en Donderdag van 1 tot 2 uur, Keizersgracht 732, Amsterdam. Telefoon 37385.

CHEMISCHE KRINGEN.

Amsterdamsche Chemische Kring. Op Vrijdag 8 Febr. j.l. sprak Dr. G. Berkhoff uit Lutterade over het onderwerp „De Staatsmijnbedrijven tot veredeling van steenkolen”. Daar deze lezing binnenkort in extenso in het Chemisch Weekblad zal worden gepubliceerd, moge hier van een verslag van het besprokene worden afgezien.

Op Vrijdag 1 Maart a.s., des avonds te 8 uur, spreekt Prof. Dr. R. Robinson uit Oxford in de groote collegezaal van den Hortus Botanicus over het onderwerp: „The Anthocyanins and their Synthesis”. Ook belangstellenden uit andere plaatsen zijn hartelijk welkom.

* * *

Delftsche Chemische Kring. Op 28 Februari zal Prof. Dr. M. de Haas (Delft) voor den Delftschen Chem. Kring en de Vereeniging voor Practische Studie in de collegezaal van het gebouw voor Techn. Physica. Mijnbouwplein 11, een lezing houden over „Kleurmeting”. Aanvang 8 uur. Belangstellende leden van de Ned. Chem. Ver. zijn welkom.

* * *

Haagsche Chemische Kring. In de vergadering van 22 Jan. j.l. trad als spreker op Dr. M. Wagenaar uit Rotterdam. Voor de pauze besprak hij het indertijd door hem verrichte onder-

zoek van een *Egyptische kleurencollectie*. Een verslag van dit reeds gepubliceerde onderzoek kan hier achterwege blijven, maar vermeld dient te worden, dat blijkens de levendige gedachtenwisseling na afloop van de voordracht de aanwezigen verrast waren over de resultaten bij het onderzoek verkregen en met den spreker betreurden zij, dat slechts zoo zelden en dan in zoo kleine hoeveelheden ontbetwist authentiek materiaal voor chemisch onderzoek beschikbaar is.

Na de pauze deed de spr. eenige mededeelingen over een door hem gevonden *methode voor het zichtbaar maken van oude bloedsporen speciaal in den vorm van afdrucken van bebloede vingers*. Hij gaf hierbij eerst een overzicht van hetgeen hieromtrent reeds vroeger geprobeerd was benevens eenige interessante gegevens over de ontwikkeling van de dactyloscopie. Hij somde verder de eischen op, waaraan een reactie op bloed voor dit doel zou moeten voldoen en demonstreerde tenslotte met het experiment hoe goede resultaten verkregen kunnen worden met de kleuring met benzidine in alcohol opgelost met waterstofperoxyde.

Aan zijni woord van dank aan den spreker verbond de voorzitter een gelukwensch met dit fraaie succes, dat hij ook nu weer, evenals vroeger bij rijstmeel, met een kleurreactie wist te verkrijgen.

* * *

Twentsche Chemische Kring. In de vergadering van 15 Januari 1935 hield Prof. Dr. H. R. Kruyt een voordracht over *Nieuwe inzichten over de bestaansvoorwaarden van kolloïde oplossingen*.

Nadat spreker naar voren had doen komen, dat het verouderen van solen een rekristallisatieproces is, dat scherp gescheiden moet worden van het uitvlokkingsverschijnsel, ging hij na in hoeverre de theorie over de stabiliteit der lyophobe solen zich in den laatsten tijd verder ontwikkeld heeft.

Voortbouwend op de theorie van de diffuse dubbellaag van Gouy, kwam hij tot de conclusie, dat zoowel de lading van den wand van het deeltje, als wel de strooiing van de tegengesteld geladen ionen in de omgevende oplossing beheerschend zijn voor de kolloïd-chemisch zoo belangrijke kapillair-elektische ζ -potentiaal. Deze ζ -potentiaal is des te hooger naarmate de lading van den wand grooter is en de tegengesteld geladen ionen zich verder in de omgevende vloeistof verdeelen.

De strooiing van het tegengesteld geladen ion wordt beheerscht door de warmtebeweging enerzijds en de Coulombsche aantrekking van den wand anderzijds. Meerwaardige ionen worden sterker aangetrokken door den wand, vormen dus een kleinere ionenatmosfeer, en veroorzaken een lagere ζ -potentiaal.

Hierdoor wordt de stabiliteit van het deeltje ongunstig beïnvloed. De verklaring van den bekenden Schulze-Hardy-regel is dus volgens deze opvatting een geheel andere dan de oude, op de adsorptie-theorie van Freundlich berustende. In verband hiermede is het van belang, dat de bewijzen voor de laatste verklaringsmethode niet steekhoudend zijn gebleken. Spreker wees er echter op, dat men weer niet te ver moet gaan en nu alle specifieke adsorptie van ionen moet uitschakelen; de ζ -potentiaal kan op 3 wijzen beïnvloed worden, nl. door chemische reactie, door specifieke adsorptie van tegengesteld geladen ionen en door indrukken van de ionen-atmosfeer.

De ζ -potentiaal is steeds een deel van een reeds aanwezig potentiaalverschil tusschen den wand van het deeltje en de omringende vloeistof. Het niet identiek zijn van deze twee potentiaalverschillen is een gevolg van het vormen van een sterk geadsorbeerd vloeistofhuidje aan den wand. De vraag is dus, hoe ontstaat het primaire potentiaalverschil? Spreker betoogde, dat het hier gaat om de verdeling van het z.g. lading-bepalende ion tusschen wand en vloeistof (Verwey). Merkwaardig is het, dat niet alleen het ion, hetwelk het kristal-rooster van het deeltje en de vloeistof gemeen hebben, lading bepalend is, maar dat ook z.g. isomorphe ionen (d.w.z. ionen, die aanleiding kunnen geven tot mengkristallen) lading bepalend kunnen zijn (van der Willigen, Cysomo).

In verband met de kristallijne structuur van veel kolloïde deeltjes merkte spreker nog op, dat men zich deze deeltjes niet bolvormig moet denken maar veel eerder kubisch. De lading komt dan niet gelijkmatig verdeeld op het oppervlak maar bevindt zich op de ribben en hoekpunten der kristallen (de z.g. Lockerstellen) (Julien, Verwey).

Na de pauze besprak Prof. Kruyt zeer in het kort eenige gezichtspunten aangaande de complex-coacervaten. Wanneer twee tegengesteld geladen hydrophile solen samen worden gemengd, kunnen complex-coacervaten zich afscheiden b.v. bij mengen van pos. gelatine en neg. geladen arabische gom. Dit wordt veroorzaakt door wegnemen van den diffusen water-

wantel onder invloed van de elkaar aantrekkende tegengesteld geladen deeltjes. Opheffing van den ladinginvloed door toevoeging van zouten herstelt de solen. Soortgelijk lossen b.v. globulinen niet op in water maar wel in zoutoplossingen.

Aan het slot van deze voordracht, die door een aantal lantaarnplaatjes werd verduidelijkt, dankte de voorzitter Prof. Kruyt voor de boeiende wijze, waarop hij voor zijn gehoor de nieuwste gezichtspunten van de colloïdchemie had ingeleid.

* * *

Utrechtsche Chemische Kring. In de vergadering van 14 Februari sprak Dr. P. C. van der Willigen over „De fabricage van linoleum“. — Waarschijnlijk zal in plaats van Prof. Dr. Kuhn, die verhinderd is, voor een vergadering, eveneens gecombineerd met de Phil. Fac. van het Utr. Stud.-Corps, een andere spreker worden uitgenoodigd.

PERSONALIA, ENZ.

Aan de Universiteit van Amsterdam zijn geslaagd voor het doctoraal examen wis- en natuurkunde, met hoofdvak pharmacie, de heeren H. M. Romijn en M. van der Vlerk.

* * *

Aan de Universiteit te Utrecht is geslaagd voor het doctoraal examen wis- en natuurkunde, hoofdvak pharmacie, de heer A. S. A. Brenninkmeyer.

* * *

Aan de Universiteit te Leiden zijn geslaagd voor het doctoraal-examen wis- en natuurkunde, hoofdvak pharmacie, de heer M. Kraal, voor het candidaatsexamen wis- en natuurkunde F mejuffrouw E. A. Baarslag en voor het candidaatsexamen wis- en natuurkunde L de heer Yap Kie Tjing.

* * *

Op 29 en 30 Maart a.s. zal in het Imperial College of Science and Technology te Londen door de Farady Society een algemeene discussie worden gehouden over „The structure of metallic coatings, films and surfaces“. Uit Nederland is Prof. Ornstein (Utrecht) uitgenoodigd. Verdere inlichtingen geeft de secretaris, G. S. W. Marlow, 13 South Square, Gray's Inn, London, W.C. 1.

TER BESPREKING ONTVANGEN BOEKEN

(aanvragen te richten tot de redactie).

Technical aspects of emulsions; Symposium British Section of the Int. Soc. of Laether Trades' Chemists. A. Harvey, London, 1935, 150 pp.

Jahresbericht der Pharmazie, 68. Jahrg., Ber. über 1933. Vandenhoeck & Ruprecht, Göttingen, 1934, 480 pp., RM. 24.—, geb. RM. 26.50.

Jahresbericht über die Fortschritte in der Untersuchung der Nahrungs- und Genussmittel, 43. Jahrg., Ber. über 1933. Vandenhoeck & Ruprecht, Göttingen, 1934, 110 pp., RM. 8.—.

Fundamentals of dairy science, by associates of L. A. Rogers. Reinhold Publ. Corp. New-York, 1935, 616 pp., geb. \$6.—.

Gevraagde betrekkingen *) (plaatsing gratis voor leden).

No. 255. Scheik. ing., diploma Delft, met ervaring in brandstoffenchemie, zoekt betrekking.

No. 257. Scheik. ing. zoekt werkkring, heeft langjarige ervaring in Java-suikerindustrie, rijstpellerijbedrijf, fabricage vezelproducten, bezit belangrijk octrooi (vezel, bouwplaten) en kennis waterdichtheid.

N. 259. Scheik. ing., dipl. 1924, praktijk: o.a. research en fabriek, organ.-chem., anorg.-chem., phys.-chem. en zeer algemeen techn.-chem. ontwikkeld, moderne talen grondig kennend, zoekt andere betrekking.

No. 286. Scheik. ing., dipl. Delft 1933 (met lof), met een paar jaar praktijk in fabrieken en laboratoria, veelzijdig ontwikkeld en energiek, zoekt een andere betrekking.

*) Brieven te richten tot de Chem. Arbeidsbeurs, Keizersgracht 732, Amsterdam (met ingesloten porto voor doorzending).