

CHEMISCH WEEKBLAD

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

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

Redactie-Commissie: Dr. A. Bloemen, Dr. C. A. Lobry de Bruyn, Dr. G. C. A. van Dorp
Dr. Ir. J. A. M. van Liempt en Dr. J. W. Terwen (secretaris).

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

INHOUD: Mededeelingen van het Secretariaat der Nederlandsche Chemische Vereeniging. — Ledenlijst. — Sectie voor kolloïdchemie. — Secties voor bedrijfschemie en analytische chemie. — Analystexamen 2e gedeelte, diploma A. — Aangeboden betrekkingen. — Gevraagde betrekkingen. — Tijdschriftenlijst 1937. — Verslag van het Symposium over oppervlaktespanning en spreiding. III (waarin opgenomen: Dr. R. N. J. Saal, De bepaling van de oppervlaktespanning van vaste stoffen. — drs. E. Havinga en drs. J. de Wael, Onderzoek naar de structuur van monomoleculaire films met behulp van elektronenstralen). — Boekaankondigingen. — Chemische kringen. — Personalía, enz. — Ter bespreking ontvangen boeken. — Correspondentie, enz. — Vraag en aanbod. — Economische berichten.

MEDEDEELINGEN VAN HET SECRETARIAAT DER NEDERLANDSCHE CHEMISCHE VEREENIGING

(Willem Witsenplein 6, 's-Gravenhage, telefoon 774520,
postrekening 7680).

Veranderingen aan te brengen in de ledenlijst 1937.

- Blz. 24: Amstel (M. van), chem. cand., Wassenaar, Tulpweg 21
.. 31: Bredt (drs. J. W.), Ede (Gld.), Arnhemseweg 62.
.. 32: Bruyn (Ir. J. A. de), Rotterdam-C., Middellandplein 13 B,
ass. chem. techn. T. H., Delft.
.. 23: Burg (Dr. J. H. N. van der), Soerabaja, Java (N.O.-I.),
Embong Tandjong 31.
.. 37: Dekking (Mej. dra. A. C. B.), Leiden, Witte Singel 88.
.. 38: Dorp (D. A. van), chem. cand., Amsterdam-Z., Harmoniehof 531.
.. 39: Dussen (Dr. A. A. v. d.), Amsterdam-W., Bosboom
Toussaintstraat 63 huis, scheik. b. d. B. P. M.
.. : Dijkhoff (K.), chem. cand., Voorburg (Z.H.), Pr. Marianne-
laan 125.
.. 43: Goedkoop (Ir. A. J.), Amsterdam-O., Oosterpark 59, ass.
ing. Nat. Luchtvaartlab.
.. 45: Haaren (drs. F. W. J. van), Nijmegen, Hermelijnstraat 49.
.. 47: Hellendoorn (drs. E. W.), den Haag, Suezkade 130,
tijd. leeraar H.B.S. te Delft.
.. 55: Kerbosch (Dr. M. G. J. M.), Venlo, Herungerweg 108.
.. 56: Klinkenberg (Dr. L. J.), den Haag, J. Camphuysstraat 58,
scheik. b. d. B. P. M.
.. 64: Max (Ir. N.), Bussum, Koedijklaan 30.
.. 71: Pauw (Dr. E. A.), Rijswijk (Z.H.), Hoornbruglaan 86.
.. 72: Pol (A. v. d.), chem. cand., Amsterdam-O., Middenweg 551.
.. 73: Rameau (Dr. J. Th. L. B.), Leeuwarden, Joh. W. Friso-
straat 2 B, scheik. b. d. Coöp. stremsel- en kleursel-
fabriek.
.. 79: Selman (Dr. J.), Kerkrade (L.), Bockstraat 84, leeraar
R.K. gymnasium te Heerlen.
.. 86: Veen (Dr. D. v. d.), Sappemeer, Hotel „Struvé“, dir.
R.H.B.S.

Correctie ledenlijst 1937.

Bij het afdrukken is abusievelijk weggefallen:

- Blz. 72: Ploeg (D. A.), pharm. stud., Leiden, Kamerlingh Onnes-
laan 26.

De Secretaris is iederen Maandagmiddag van 1.30 tot 3 uur
aan bovenstaand adres te spreken. Het Bureau is in den regel
geopend iederen werkdag van 9—12 en van 1.30 tot 4.30 uur,
des Woensdags en des Zaterdags van 9—12 uur.

Ledenlijst.

De nieuwe druk van deel IA van het Chemisch Jaarboekje,
Personalía 1937, is aan alle leden en donateurs toegezonden. In
dit deeltje waren ingelegd de „Wijzigingen en toevoegingen op het
Huishoudelijk Reglement, Reglement van de Commissie voor
Analysevoorschriften, Reglement van de Commissie voor Chemie
en Luchtbescherming“. Het is dus het tweede supplement op het
grijze boekje „Statuten en Huishoudelijk Reglement“. Het eerste
supplement verscheen 1 September 1936.

Dengenen, die bovenbedoeld deeltje van het Chem. Jaarboekje
en de ingelegde Wijzigingen en Toevoegingen nog niet mochten
hebben ontvangen, wordt verzocht dit aan het Secretariaat mede
te delen.

Dr. T. VAN DER LINDEN,
den Haag, telefoon 721636 (na 6 u. n.m.)

Sectie voor Kolloïdchemie.

Belangstellenden worden er aan herinnerd, dat op Maandag
a.s. (25 Oct.) de inschrijvingstermijn voor het Utrechtsche Sym-
posium over „Dynamika der hydrophobe suspensies en emulsies“
wordt gesloten. Zie voor het uitvoerige programma het Chem.
Weekblad van 16 dezer. Meldt U omgaand aan bij Dr. R.
Houwink, Lijsterlaan 7, Eindhoven, tel. 2815.

Secties voor Bedrijfschemie en Analytische Chemie.

Het ligt in de bedoeling van de besturen van bovenvermelde
secties zoo mogelijk omstreeks eind November 1937, te Rotterdam,
Delft of den Haag, een symposium te houden over: *Fysische
methoden ten dienste van het technisch-analytisch onderzoek.*

Aan hen, die in het kader van dit symposium, voor het houden
van een korte voordracht, een spreekbeurt zouden willen ver-
vullen, wordt verzocht, zich zoo spoedig mogelijk met onder-
geteekende in verbinding te stellen.

De secretaris van de Sectie voor Bedrijfschemie,
A. W. VAN SETERS,
Stooplaan 36. Dordrecht.

Analyst-examen, 2e gedeelte diploma B.

De Centrale Commissie voor het Analyst-examen heeft, onder
goedkeuring van het Algemeen Bestuur der Nederl. Chem.
Vereeniging, besloten om aan de eischen voor het analyst-examen,
2e gedeelte diploma B, het volgende toe te voegen:

„De kandidaten moeten van de hoofdzaken der chemie een
eenigszins uitgebreidere kennis bezitten dan geëischt wordt voor
het analyst-examen 1e gedeelte diploma A en B. Bij het mondeling
examen in dit vak zal rekening gehouden worden met de richting,
waarin de candidaat is opgeleid.“

Namens de Centrale Commissie
voor het Analyst-Examen,

Dr. J. VAN DER LEE, Secretaris.

Schiebroek, October 1937.

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

Bekende lakfabriek vraagt voor haar afdeling „cellulose-lakken” een vakman (eventueel ingenieur) met praktische ervaring, die zelfstandig kan optreden. Zie verder de adv. in No. 41.

Groote instelling te Amsterdam vraagt scheikundige met commerciële ervaring, diploma Delft of Universiteit.

Gevraagde betrekkingen *).

No. 336. Dr. Ir., anorg. en phys. chemicus, met langdurige wetenschappelijke en technische ervaring als laboratorium- en bedrijfs-leider, kennis van administratie en organisatie en veelzijdig onderlegd, zoekt passende betrekking in binnen- of buitenland.

No. 354. Scheik. ing., diploma 1934, met ervaring op het gebied van zetmeel en kolloïdchemie, zoekt passende betrekking.

No. 361. Scheik. ing., 35 jaar, 5-jarige veelzijdige ervaring, o. a. als chef van het controle-lab., technoloog petrol. fabr., paraffine- en smeeroliefabr., kraakinstallatie, in het bezit van boekhouddiploma, economisch geschoold, zoekt werkkring.

No. 397. Scheik. ing., 27 jaar, met algemeene technische ontwikkeling, fysisch en electrotechnisch geïntereerd, binnen- en buitenlandse ervaring op commercieel gebied, zoekt passende werkkring of relatie's met firma's voor het geven van adviezen of het verrichten van technisch propaganda-werk.

No. 425. Scheik. ing., dipl. Delft, zoekt plaatsing bij chemisch bedrijf. Praktijk: 1½ jaar pharmaceutisch bedrijf, 1 jaar hoogovenlab., 7 jaar textiel-chemisch bedrijf, 1½ jaar lab. toxicologie, 1½ jaar research-lab.

No. 470. Scheik. ing., diploma Delft 1927, met laboratorium- en fabriekspraktijk, 4 jaar i/d. petroleum, 1½ jaar in het gas-bedrijf en 4 jaar in de olie-, vet- en margarine-industrie, zoekt verandering van betrekking.

Tijdschriftenlijst.

Verbeteringen (vervolg).

- Blz. 82. Chem. Ztschr. Doorhalen: A.
 „ 83. Chem.-techn. Rep. Toevoegen: *Ulaa* 16—53.
 „ 83. Ciba-Rundschau. Toevoegen: *sGoc* 1 →.
 „ 85. Collegium. Toevoegen: *WAArl* 1906 →.
 „ 86. Comptes-rendus Paris. Toevoegen: *sGoc* 204(1937) →.
 „ 88. Toevoegen: *Cuir technique* (Le). *WAArl* 1912 →.
 „ 91. Dingler's polyt. J. A wordt: 67—334.
 „ 92. Toevoegen: *l'Eau*. *sGrijbd* 1922—30.
 „ 94. Engineering. A wordt: 1867—1928 n.v. Toevoegen: *sGrijbd* 1933 →.
 „ 95. Toevoegen: *Engineering News Record*. *sGrijbd* 1916—21, 1928 →.
 „ 95. Ernährung der Pflanze. Toevoegen: *Wlmi* 25 (1929) →.
 „ 97. Folio Microbiologica. Toevoegen: *Wlmi* 1—5.
 „ 98. Food Research. Toevoegen: *Wlmi* 1 →.
 „ 98. Fortschritte d. Chemie. *Ulaa* wordt: 1 →.
 „ 100. Gas- und Wasserfach. Toevoegen: *sGrijbd*.
 „ 100. Gazzetta chim. ital. Toevoegen: *Uor* 1 →.
 „ 102. Génie civil. Toevoegen: *sGrijbd* 1895—1918, 1925 →.
 „ 102. Toevoegen: *Geologie und Bauwesen*. *sGrijbd* 1929 →.
 „ 102. Gerber. Toevoegen achter titel (Tsch.-Slow.) en: *WAArl* 1916 →.
 „ 103. Gesundheits-Ingenieur. Toevoegen: *Wlmi* 33(1910) →; *sGrijbd* 1904 →.
 „ 110. Ingenieur. Toevoegen: *A*, *sGrijbd* 1 →.
 „ 113. Onderste regel: A wordt 1897, 1899—1905, 1907—30.
 „ 117. Jahresb. Agriculturchemie. Toevoegen: *A* 1—38 (1895).
 „ 121. Journ. Amer. Ceramic Soc. Toevoegen: *sGoc* 20 (1937) →.
 „ 121. Journ. Amer. Chem. Soc. Toevoegen: *Uor* 43 →.
 „ 121. Journ. Amer. Leather Chem. Ass. Toevoegen: *WAArl* 1912 →.
 „ 121. Journ. Amer. Water Works Ass. Toevoegen: *sGrijbd* 1921 →; *Wlmi* 1936 →.
 „ 122. Journ. of Bacteriology. Toevoegen: *Wlmi* 5 →.

***) Men raadplege ook steeds de advertenties.

*) Brieven te richten tot de Chem. Arbeidsbeurs, 's-Gravenhage, Willem Witsenplein 6 (met ingesloten porto voor doorzending). Men wordt verzocht dadelijk bericht te zenden, indien de plaatsing niet meer noodig is.

- Blz. 122. Journ. biolog. Chem. Toevoegen: *Urij* 66 (1925)—68 (1926); *Uor* 94 (1931) →.
 „ 122. Journ. Chem. Educ. Toevoegen: *Ulaa* 7 →.
 „ 122. Journ. Chem. Soc. Toevoegen: *Uor* 1914 →.
 „ 124. Journ. Gasbeleuchtung. Toevoegen: *sGrijbd* 1894—1920.
 „ 124. Journ. Ind. Inst. Science. Toevoegen: *Aki* 1928, 1929.
 „ 125. Journ. Inst. Metals. Toevoegen: *sGoc* 519 (1918) →.
 „ 125. Toevoegen: *Journal of the New England Water Works Association*. *sGrijbd* 1923 →.
 „ 126. Journ. d. pharmacie (Anvers). Toevoegen: *A* 1845—1912 n.v.
 „ 126. Journ. d. pharmacologie. Toevoegen: *A* 1 (1845)—17.
 „ 127. Journ. f. prakt. Chem. Toevoegen: *Uor* 1 →.
 „ 129. Toevoegen: *Journal of the Society of Leather Trade Chemists*. *WAArl* 1917 →.
 „ 130. Kleine Mitteilungen. Toevoegen: *sGrijbd* 1927 →.
 „ 132. Krupp'sche Monatshefte. Toevoegen: *HELDkm* 1920—25, 1928—31, 1933 →.
 „ 134. Toevoegen: *Leather World* (The). *WAArl* 1909 →. *Ledertechnische Rundschau*. *WAArl* 1911 →.
 „ 135. Levende Natuur. Tijdschr. v. natuursport. A wordt: 1—36.
 „ 141. Mathematische u. naturw. etc. A wordt: 11—38 (1931).
 „ 148. Mémoires de l'Ac. d. Sc. de l'Inst. Toevoegen: *A* 1816—61.
 „ 148. Mémoires de l'Ac. d. Sc. (St. Petersburg). Toevoegen: *A* 1895—1916 n.v.
 „ 150. Memoirs Coll. o. Sc. Kyoto. Toevoegen: *A* 1, 2.
 „ 151. Onderste regel. Toevoegen: *A* 1908 →.
 „ 153. Toevoegen: *Mikrochimica Acta*. Organ für reine und angewandte Mikrochemie. (Wien). *G* 1 (1937) →.
 „ 155. Mitt. a. d. Geb. d. Lebensm. Unt. A wordt: 1910—15, 1924 →.
 „ 157. Mitt. d. Ver. f. Erdkunde Dresden: A wordt: 1905—1814.
 „ 162. Natuur. A wordt 1—47.
 „ 162. Natuurk. verh. A wordt: 1799—1922.
 „ 163. Toevoegen: *Nederlandsche Lederindustrie* (De), met *Technisch Bijblad*. *WAArl* 1916 →.
 „ 163. Ned. tijdschr. v. hygiëne. W wordt: *Wlmi* 1927 →.
 „ 165. Neueste Erfindungen. A wordt: 1880—1917, 1919, 1920.
 „ 167. Onderste regel toevoegen: *G* (4) 10 (1937) →.
 „ 173. Papers fr. Univ. Toronto. A doorhalen.
 „ 176. Pharm. Weekbl. Toevoegen: *Urij* 17—38, 47 →.
 „ 178. Philips Techn. Tijdschr. Toevoegen: *Ulaa* 1 →.
 „ 178. Philos. Mag. *Ulaa* wordt: 1916—26.
 „ 179. Physica. Toevoegen: na 1933 *Ulaa* 1 →.
 „ 179. Physikal. Ztschr. Toevoegen: *A* 7—23.
 „ 180. Polyt. Weekbl. Toevoegen: *A* 10—23.
 „ 182. Proc. Chem. Soc. London. A doorhalen.
 „ 183. Proc. lit. a. phil. Soc. Manchester. A doorhalen.
 „ 184. Proc. R. Soc. Melbourne. Toevoegen: *A* 1898—1911.
 „ 185. Protoplasma. Toevoegen: *Wlmi* 1—4 (1928).
 „ 186. Publ. Wellcome. A doorhalen.
 „ 186. Toevoegen: *Pumpen- und Brunnenbau*. *sGrijbd* 1917 →.
 „ 186. Quart. Journ. Micr. Sc. A doorhalen.
 „ 188. Rec. trav. chim. Toevoegen: *Uor* 1—54.
 „ 189. Rendiconti Bologna. Toevoegen: *A* 1895 →.
 „ 189. Répert. d. pharm. A wordt: 1878—1910 n.v.
 „ 190. Repert f. d. Pharm. A doorhalen.
 „ 191. Rep. on the British Ass. wordt: Reports of.... Toevoegen: *A* 1832—1912, 1932.
 „ 192. Review of curr. lit. Toevoegen: *sGoc* 55 (1937) →.
 „ 193. Revue d'hygiène. A doorhalen.
 „ 194. Revue d. quest. scient. A toevoegen: 1922 →.
 „ 194. Revue scient. A wordt: 1863—1911.
 „ 199. Science. A wordt: 1928 →. Toevoegen: *Wlmi* 1920—25.
 „ 200. Toevoegen: *Sewage Works Journal*. *Wlmi* 2(1930) →.
 „ 201. Sitzungsber. München. Toevoegen: *A* 1887—1890.
 „ 201. Sitzungsber. Prag. A wordt: 1878—1917.
 „ 202. Toevoegen: *Smit's laschtijschrift*. *sGoc* 1 (1937) →.
 „ 205. Surveyor. Toevoegen: *sGrijbd* 1917—21.
 „ 205. Tables annuelles. Toevoegen: *Ulaa* 1 →.
 „ 206. Techn. i. d. Landwirtsch. Toevoegen: *Organ des Reichskuratoriums für Technik in der Landwirtschaft*, etc. *sGoc* 18 (1937) →.

(Wordt vervolgd).

532.61(08)

SYMPOSIUM OVER OPPERVLAKTE-
SPANNING EN SPREIDING.

Gehouden op 21 en 22 Mei 1937 te Leiden.

III.

Als eerste spreker van den tweeden dag hield Dr. R. N. J. S a a l een lezing over *De bepaling van de oppervlaktespanning van vaste stoffen*:

I. Inleiding.

In talrijke wetenschappelijke en technische problemen speelt het grensvlak tusschen een vaste stof en een vloeistof of een gas een belangrijke rol. Een gegeven, dat tot een beter inzicht van verschillende verschijnselen zou kunnen leiden, is de kennis van de grensvlak-spanning, die in deze grensvlakken heerscht.

Onderzoekingen omtrent de verschijnselen, voorkomende aan zulke grensvlakken, zijn dikwijls gericht op adsorptie-kwesties. Daarnaast wordt in die gevallen, waar een vaste stof in contact wordt gebracht met twee vloeistoffen, of met een vloeistof en een gas, veelal een studie van de „bevochtigende” eigenschappen gemaakt, hetgeen gedaan wordt door den randhoek te bepalen.

Deze randhoek is uit technisch oogpunt inderdaad het belangrijkste gegeven; men denke b.v. aan flotatie, bevochtiging van gesteenten door bindmiddelen als asphalt-bitumen, enz. In de practijk heeft men echter meestal te maken met gecompliceerde mengsels, welke dikwijls bestanddeelen in kleine hoeveelheden bevatten, die den randhoek sterk beïnvloeden, hetzij in gunstigen, hetzij in ongunstigen zin. Voor de nadere kennis van den invloed van dergelijke bestanddeelen is het noodig te weten, welke grensvlak-spanning in het systeem door hen voornamelijk wordt beheerscht. Hiertoe zou men dus over methoden moeten beschikken, waarmee men de afzonderlijke grensvlak-spanningen in het systeem zou kunnen meten.

In tegenstelling met de combinatie van twee vloeistoffen, of van een vloeistof en een gas, is het echter onmogelijk de grensvlak-spanning tusschen een vaste stof en een vloeistof of een gas door directe meting vast te stellen. De directe bepaling van grensvlak-spanningen is n.l. gebaseerd op de waarneming van een zekeren evenwichtstoestand van het grensvlak, hetgeen natuurlijk niet uitvoerbaar is bij vaste stoffen tengevolge van de daar heerschende kleine grensvlak-krachten in vergelijking met de veelal groote rigiditeit van de vaste stof.

Teneinde vast te stellen in hoeverre deze grensvlak-spanningen nog langs indirecten weg te meten zijn, hebben wij de methoden, die met dit doel zijn voorgesteld, kritisch bekeken en het is mijn bedoeling U van deze studie een overzicht te geven.

Alvorens hiertoe over te gaan, dient eerst nog een algemeene kwestie te worden besproken. Bij het bepalen van den randhoek moet onderscheid worden gemaakt tusschen gevallen, waar de oppervlaktespanning van een vaste stof wordt gemeten tegen haar dampfase en zulke, waar bovendien nog een vreemde stof in het systeem aanwezig is. In het

laatste geval zal het grensvlak tusschen vaste stof en gas een verandering hebben ondergaan door adsorptie, als gevolg waarvan de oppervlaktespanning eveneens veranderd zal zijn. Sporen water kunnen dit b.v. reeds bewerkstelligen. Hetzelfde geldt voor het grensvlak tusschen een vaste stof en een vloeistof, b.v. in gevallen, waar een tweede vloeistof-phase aanwezig is. Wij zullen deze veranderde grensvlak-spanning, die dus op de vaste phase betrekking heeft, aangeven met γ' , terwijl met γ de grensvlak-spanning onder de oorspronkelijke omstandigheden, dus voor de zuivere vaste stof, aangeduid zal worden. Wij zullen later op het belangrijke verschil tusschen γ en γ' terugkomen.

Zooals medegedeeld kunnen in een systeem van een vaste stof met een vloeistof- en een gas-phase (of met twee vloeistofphases) alleen de oppervlaktespanning van de vloeistof- tegen de gas-phase (of de twee vloeistofphases) en — in het gunstigste geval — de randhoek gemeten worden, terwijl zij voor het verkrijgen van een volledig inzicht in het systeem drie grensvlak-spanningen zouden willen weten. Gezien het bestaan van de betrekking (zie fig. 1):

$$\gamma'_{13} - \gamma'_{12} = \gamma'_{23} \cos. \varphi \quad (1)$$

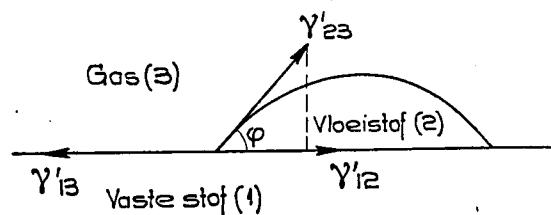


Fig. 1. Grensvlak-spanningen in een systeem vaste stof — vloeistof-gas.

blijft er dan nog één onbekende, n.l. of de grensvlak-spanning van de vaste stof tegen de vloeistof- of die tegen de gasphase. Men moet dan nog in het oog houden, dat het zeer moeilijk kan zijn den randhoek te meten, terwijl bovendien uit de formule γ' gevonden wordt, terwijl γ dikwijls verlangd wordt.

Een aantal methoden om een van deze beide grensvlak-spanningen te meten zijn voorgesteld; deze zullen thans besproken en hun resultaten vergeleken worden.

II. Methoden.

1. Berggren's methode¹⁾. Feitelijk is deze methode niet bedoeld voor vaste stoffen, maar voor zeer visceuse vloeistoffen. Een draad van het materiaal wordt verticaal opgehangen; de oppervlaktespanning zal trachten den draad te verkorten, terwijl zijn gewicht zal trachten hem te verlengen. De oppervlaktespanning van de stof kan nu door berekening verkregen worden uit de lengte van den draad (bij gegeven doorsnede), waarbij juist geen verlenging of samentrekking plaats vindt.

Metingen o.a. aan teer en aan asphalt-bitumen²⁾ hebben waarden opgeleverd, die in overeenstemming zijn met de verwachtingen. Er werd daarbij echter geconstateerd, dat stoffen met een elastische samenwerking ernstige afwijkingen gaven.

¹⁾ B. Berggren, Ann. Physik (4) 44, 61 (1914).

²⁾ C. Mack, Ind. Eng. Chem. 27, 1500 (1935).

Chapman en Porter³⁾ hebben nu soortgelijke verschijnselen waargenomen bij vaste stoffen. Soms trekken vaste stoffen dicht bij hun smeltpunt zich meer of minder samen. Er is getracht op grond van deze verschijnselen een taxatie van de waarde van de oppervlakte-spanning der vaste stof te geven. Het is evenwel duidelijk, dat hier van een meer algemeen bruikbare kwantitatieve bepaling geen sprake kan zijn; daartoe biedt de verwerking van de rigiditeit der vaste stof in de berekening te veel moeilijkheden.

2. Methoden gebaseerd op de oplosbaarheid of op de dampspanning van uiterst kleine deeltjes. Op thermo-dynamische gronden kan aangetoond worden, dat de dampspanning (of de oplosbaarheid) van in een gas (of in een tweede vloeistof) verdeelde vloeistofdruppels hoger is naarmate de druppel kleiner is. Deze toeneming van de dampspanning (p) staat in verband met den straal van de deeltjes volgens de formule 4):

$$\Delta p = \frac{2\gamma}{r} \cdot \frac{\rho_g}{\rho_l}$$

waarin γ = de oppervlakte-spanning en ρ_g en ρ_l resp. de dichtheid van de gas- en vloeistof-phase voorstellen, terwijl r de straal van den druppel is. Omgekeerd kunnen in principe oppervlakte-spanningen met behulp van dit verschijnsel bepaald worden.

Deze methode is toegepast op deeltjes van vaste stoffen⁵⁾. Afgezien van bezwaren van experimenteelen aard, n.l. de moeilijkheid om kleine deeltjes van uniforme grootte te verkrijgen, lijken hiertegen op het eerste gezicht weinig bezwaren te bestaan. Men moet echter in het oog houden, dat bij vaste stoffen het verdampingsproces op geheel andere wijze plaats vindt. Bij vloeistoffen wordt de verdamping van een klein deel van den druppel vergezeld door een soort verplaatsing van de vloeistof door den heelen druppel, zoodat de heele druppel min of meer in dit proces betrokken wordt. Daarentegen is in een kristal zulk een verplaatsing niet aanwezig, zoodat de verdamping als een lokaal proces beschouwd moet worden. Daar in de thermo-dynamische behandeling voor vloeistoffen het gedrag van den heelen druppel wordt beschouwd, gaat dezelfde redeneering niet op voor vaste stoffen. Kossel⁶⁾ heeft deze kwestie in extenso behandeld en korthedshalve wordt hier naar zijn werk verwezen.

In dit verband willen wij alleen opmerken, dat, indien verondersteld wordt, dat een klein en een groot kristal denzelfden geometrischen vorm bezitten⁷⁾, van uit kinetisch standpunt bezien een invloed van de deeltjesgrootte op de dampspanning alleen denkbaar is voor deeltjes van de grootte-orde van de attractiesfeer. Er is geen reden om te veronderstellen, dat er eenig verschil is tusschen de dampspanning van een molecuul in een kristalvlak van een klein deeltje (dat echter belangrijk grooter is dan de attractiesfeer) en die van een groot deeltje,

daar de omstandigheden in beide gevallen precies dezelfde zijn.

Daarom is het onmogelijk de oppervlakte- of grensvlak-spanning van vaste stoffen op deze wijze te meten. Waargenomen kleine veranderingen in de oplosbaarheid van kleine deeltjes zullen dus toegeschreven moeten worden aan een verandering in de conditie van het kleine kristal, die b.v. het gevolg kan zijn van de mechanische behandeling bij verpoedering, e.d.⁸⁾.

Wel bezit een klein kristal een hogere energie-inhoud per gewichtseenheid, hetgeen door calorische proeven aangetoond kan worden: verdampingswarmte, oploswarmte, smeltwarmte, etc.⁹⁾. Dit is niet in strijd met de bovenstaande redeneering, volgens welke er geen verschil in dampspanning, etc. zou zijn tusschen groote en kleine kristallen. Men kan een kristal-massa beschouwen als een mengsel van twee fasen van verschillende energie-inhoud, die met elkaar in evenwicht zijn, n.l. de moleculen, die aanwezig zijn in het kristalvlak, en die binnen in de kristallen. Het verschil tusschen een groot aantal kleine kristallen en één groot kristal is slechts een verschil in „mengverhouding”. Wij laten hier den kristalrand en de kristalhoeken buiten beschouwing, omdat zij in vergelijking met het oppervlak weinig bijdragen tot de totale energie.

Met calorische methoden is het dus in principe mogelijk om de totale oppervlakte-energie van een vaste stof te bepalen. De betrekking tusschen totale oppervlakte-energie (E_s) en vrije oppervlakte-energie γ wordt voorts gegeven door de formule:

$$E_s = \gamma - T \frac{d\gamma}{dT} \quad \dots \quad (2)$$

Het is evenwel duidelijk, dat het niet op eenvoudige wijze mogelijk is om door middel van deze vergelijking de vrije oppervlakte-energie af te leiden uit de totale oppervlakte-energie.

Bijgevolg is er geen methode, gebaseerd op het verschil tusschen de eigenschappen van kleine en die van groote kristallen, om de oppervlakte-spanning van vaste stoffen te bepalen.

3. Berekening volgens Born's methode. Berekeningen, gebaseerd op de roosterstructuur van kristallen, zijn door Born en Stern¹⁰⁾ ontwikkeld. Deze berekeningen kunnen echter slechts als benaderend beschouwd worden. Voorts wordt slechts de totale oppervlakte-energie berekend voor het absolute nulpunt. Zooals formule (2) aantoonde, is de totale oppervlakte-energie bij deze temperatuur gelijk aan de vrije oppervlakte-energie, zoodat Born en Stern's waarden tegelijkertijd op de oppervlakte-spanning betrekking hebben. Voor een vergelijking met andere gegevens is het evenwel een bezwaar, dat geen cijfers voor andere temperaturen kunnen worden gegeven.

4. Methode Antonow. Antonow¹¹⁾

⁸⁾ M. L. Dundon & E. Mack, J. Am. Chem. Soc. 45, 2479 (1923).

⁹⁾ S. G. Lipsett, F. M. G. Johnson & O. Maass, J. Am. Chem. Soc. 49, 925 (1927).

¹⁰⁾ M. Born & O. Stern, b.v. Sitz. ber. preuss. Akad. Wiss. Phys.-math. Klasse 901 (1919).

¹¹⁾ G. Antonow, Phil. Mag. (7) 1, 1258 (1926); 4, 792 (1927).

³⁾ J. C. Chapman en H. L. Porter, Proc. Roy. Soc. London (A) 83, 65 (1909).

⁴⁾ W. Thomson, Phil. Mag. (4) 42, 448 (1871).

⁵⁾ W. Ostwald, Z. physik. Chem. 34, 503 (1900).

⁶⁾ W. Kossel, Ann. Physik (5) 21, 457 (1934).

⁷⁾ P. Ehrenfest, Ann. Physik (4) 48, 360 (1915).

vond, dat pasta's, b.v. samengesteld uit olie en roet, bij een zekere mengverhouding een randhoek van 90° met een bepaalde vaste stof vertoonen en hij veronderstelde, dat in zulke gevallen de oppervlakte-spanning van de vaste stof tegen de gasphase gelijk was aan de oppervlakte-spanning van de pasta. Antonow's theoretische afleiding is echter foutief, omdat ingevolge formule (1) een randhoek van 90° beteekent, dat de grensvlak-spanning tusschen vaste stof en vloeistofphase gelijk wordt aan die tusschen vaste stof en gasphase, terwijl de oppervlakte-spanning niet meer ter zake doet. Bovendien vertoonen zulke pasta's waarschijnlijk rigiditeit, zoodat een nauwkeurige meting van den randhoek en van de oppervlakte-spanning onmogelijk is.

In verband met de discussies naar aanleiding van de voordracht van Prof. Zwickler en tevens als inleiding van de hierna te noemen methode van Loman en Zwickler zal thans nader worden ingegaan op den regel, waarmede Antonow¹²⁾ de grensvlak-spanning tusschen de twee vloeistoffen in verband brengt met de oppervlakte-spanning dezer vloeistoffen.

Wanneer de oppervlakte-spanning van de bestanddeelen 1 en 2 met γ_1 resp. γ_2 , die van de fasen 1 en 2 met γ'_1 resp. γ'_2 en de grensvlak-spanning tusschen fasen 1 en 2 met γ_{12} worden aangeduid, dan luidt de regel van Antonow als volgt:

$$\gamma_{12} = |\gamma'_1 - \gamma'_2| \dots (3)$$

Het teken $||$ beteekent, dat steeds de absolute waarde van $\gamma'_1 - \gamma'_2$ genomen moet worden.

In tabel I geven wij eenige waarden, die aantoonen, hoe goed de cijfers kunnen kloppen. Evenwel worden ook uitgesproken afwijkingen van dezen regel in de literatuur vermeld¹³⁾, in het bijzonder in gevallen, waar oriëntatie van moleculen in het grensvlak plaats vindt.

Tabel I.

Voorbeelden van Antonow's regel						
vloeist. 1 = water	γ_1	γ_2	γ'_1	γ'_2	γ_{12}	$\gamma'_1 - \gamma'_2$
vloeist. 2 = benzeen	73	29	63.2	28.8	34.4	34.4
vloeist. 2 = aether	73	17	28.1	17.5	10.6	10.6

Zooals uit de tabel blijkt, is het essentieel voor het opgaan van dezen regel, dat men de oppervlakte-spanningen van de fasen neemt; omgekeerd zal men ook nooit uit Antonow's regel iets anders kunnen afleiden dan de oppervlakte-spanning van de phase. Zou men die van het zuivere bestanddeel nemen, dan zou dit een enorm verschil maken. Wanneer n.l. in de beide voorbeelden der tabel de accenten verwaarloosd worden, zijn de waarden gevonden voor de oppervlakte-spanning van water resp. 63 dynes/cm en 28 dynes/cm in plaats van 73 dynes/cm. Dit verschil is eveneens aanmerkelijk bij andere stoffen; zoo wordt b.v. voor de oppervlakte-spanning van kwik in benzeen-damp ca. 390 dynes/cm gevonden tegenover ca. 475 dynes/cm voor zuiver kwik. Zooals dit voorbeeld laat zien, kunnen deze groote

verschillen niet voortkomen uit een verandering in de vloeistof als een gevolg van de oplosbaarheid, maar kunnen zij alleen worden toegeschreven aan adsorptie.

Tot op zekere hoogte is deze regel van Antonow begrijpelijk. Beschouwen wij b.v. een dunne laag benzeen op water, dan is de „oppervlakte-spanning” van dit systeem $\gamma_{12} + \gamma'_2$ en dus volgens den regel van Antonow gelijk aan γ'_1 . M.a.w. de oppervlakte-spanning van water, waarop benzeen is geabsorbeerd, is gelijk aan die, welke men in totaal verkrijgt, indien men een dikkere laag benzeen op het water aanbrengt. Het is evenwel duidelijk, dat men a priori moeilijk kan aannemen, dat een dergelijke additiviteit nu algemeen zal moeten gelden, hetgeen dan ook door andere combinaties van vloeistoffen wordt weerlegd.

De algemeene geldigheid van den regel van Antonow is ook in strijd met het feit, dat een vloeistof, op een tweede vloeistof gebracht, zich dikwijls tot druppels samentrekt. In dit geval verkrijgt men de spanningsverdeling, zooals aangegeven in fig. 2. Aangezien de drie spanningen de zijden van een driehoek (ABC) vormen, is het onmogelijk, dat hier de regel van Antonow opgaat. Dit kan alleen, indien de drie spanningen in dezelfde richting liggen, m.a.w. indien spreiding optreedt.

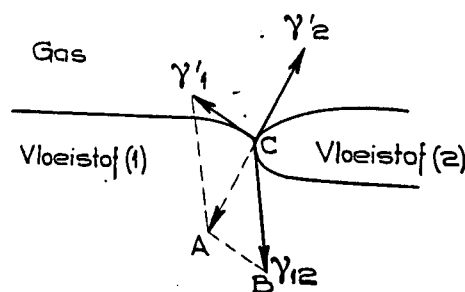


Fig. 2. Grensvlakspanningen in het systeem vloeistof-vloeistof-gas.

Er bestaat dus ook geen reden om den regel van Antonow als algemeen geldend voor vaste stoffen aan te nemen. Evenwel moet worden opgemerkt, dat, wat betreft de spreiding, de omstandigheden hier anders liggen, aangezien het vaste oppervlak reeds de richting van twee grensvlakken fixeert. Hierop is door Nellensteyn en Roodenburg¹⁴⁾ gewezen. Bij een systeem, waarbij de regel van Antonow opgaat, kan men de vergelijkingen (1) en (3) combineren:

$$\gamma'_{12} = |\gamma'_{13} - \gamma'_{23}| \dots (4a)$$

$$\gamma'_{12} = \gamma'_{13} - \gamma'_{23} \cos \varphi \dots (4b)$$

Wanneer $\gamma'_{13} > \gamma'_{23}$, kunnen beide vergelijkingen slechts samengaan, indien $\cos \varphi = 1$, m.a.w. bij spreiding. Is daarentegen $\gamma'_{13} < \gamma'_{23}$, dan zijn beide vergelijkingen te combineren tot:

$$2\gamma'_{13} = (\cos \varphi + 1)\gamma'_{23} \dots (5)$$

zoodat dan geen spreiding optreedt.

Bij aanvaarding van den regel van Antonow zou men dus uit deze vergelijking de oppervlakte-spanning der vaste phase kunnen afleiden. Indien men voorts de accenten zou mogen verwaarlozen, dan zou hieruit volgen, dat de randhoek van vloeistof

¹²⁾ G. Antonow, J. chim. phys. 5, 372 (1907).

¹³⁾ Zie b.v. N. Fuchs, Kolloid-Z. 52, 262 (1930).

¹⁴⁾ F. J. Nellensteyn en N. M. Roodenburg, Chem. Weekblad 30, 189 (1933).

stoffen tegenover een bepaalde vaste stof alleen zou afhangen van de oppervlakte-spanning der vloeistoffen. Het bestaan van „hydrophobe” en „hydrophiele” vaste stoffen en de regelmatigheden, die volgens Bartell¹⁵⁾ in dit gebied optreden, toonen echter wederom aan, dat een dergelijke verwaarloozing niet toelaatbaar is.

5. Methode van Loman en Zwikker. Wij komen thans tot de laatste methode om de oppervlakte-spanning van vaste stoffen te bepalen, n.l. die van Nellensteyn en Roodenburg¹⁴⁾ en van Loman en Zwikker¹⁶⁾. Deze methode is gebaseerd op den zoo juist uiteengezette regel van Antonow. Ook tegen deze methode zijn een aantal bezwaren in te brengen. In de eerste plaats biedt, zooals reeds meermalen opgemerkt, de regel van Antonow alleen de mogelijkheid de oppervlakte-spanning der fase af te leiden, hetgeen door de genoemde onderzoekers niet voldoende in aanmerking wordt genomen. Zien wij hier echter van af, dan dient nog de geldigheid van den regel van Antonow te worden aangetoond. Men meende hiervoor een bewijs gevonden te hebben door de randhoeken van verschillende vloeistoffen op eenzelfde vaste stof te vergelijken. Men leidde hiervoor af, dat, indien

$$\frac{\cos \frac{1}{2} \varphi_1}{\cos \frac{1}{2} \varphi_2} = \sqrt{\frac{\gamma_2}{\gamma_1}} \quad (6)$$

voor twee vloeistoffen 1 en 2 opging, de regel van Antonow inderdaad geldig was. Deze formule ging nu inderdaad op; evenwel kan worden aangetoond, dat meer algemeen geldt:

$$\frac{\cos \frac{1}{2} \varphi_1}{\cos \frac{1}{2} \varphi_2} = \sqrt{\frac{\gamma_2}{\gamma_1}} \cdot \sqrt{\frac{\gamma_1 + x - y_1}{\gamma_2 + x - y_2}} \quad (7),$$

waarin x de oppervlakte-spanning der vaste stof en y de grensvlak-spanning tusschen vaste stof en vloeistof. Dit beteekent, dat, indien (6) opgaat, slechts aangetoond is, dat $\gamma_1 - y_1 = \gamma_2 - y_2 = \text{constant}$, doch niet dat $\gamma - y = x$, hetgeen Antonow zou verlangen.

Nadere beschouwing van deze formules¹⁷⁾, waarop hier niet zal worden ingegaan, doet dan zien, dat de door Loman en Zwikker afgeleide waarden voor de oppervlakte-spanning der vaste stof vermoedelijk als regel te laag zullen zijn. Als zoodanig geven zij althans eenigermate een aanknoopingspunt.

III. Vergelijking van de metingen met de besproken methoden verricht.

In het voorafgaande zijn de voornaamste voorgestelde methoden besproken. Gebleken is, dat alle theoretisch, hetzij onjuist, hetzij onvoldoende uitgewerkt zijn om een betrouwbare basis te vormen, waarop oppervlakte-spanningen van vaste stoffen kunnen worden gemeten. Nu bestaat de mogelijkheid, dat tenminste enkele van deze methoden nog voldoende benaderend zijn om eenigermate bruikbaar te zijn. In dat geval zou een overeenstemming tusschen deze langs verschillende wegen bepaalde cijfers en de algemeene verwachting, althans tot op zekere hoogte, aanwezig moeten zijn.

Nu is hierbij al een moeilijkheid, dat het uiterst lastig is vaste oppervlakken volkomen schoon te krijgen om betrouwbare metingen te kunnen uitvoeren. In talrijke gevallen wordt in de literatuur de methode van reinigen slechts oppervlakkig aangegeven, of is kennelijk onvoldoende geweest. Daarbij komt, dat bij metingen van randhoeken dikwijls opgegeven wordt, dat deze zich met verloop van tijd veranderen. Dit kan zijn oorzaak hebben in onvoldoende reiniging, in porositeit der vaste stof, e.d.

Tenslotte heeft men nog de complicatie, dat de vaste stof onder invloed van de vloeistof verandering ondergaan kan. Een bekend verschijnsel is b.v., dat stearinezuur al naarmate het tegen lucht of water uitkristalliseert, een verschillende oriëntatie in het grensvlak vertoont. In het geval van uitkristalliseeren tegen lucht, waarbij de CH_3 -groepen het oppervlak vormen, kan vervolgens door voldoende langdurig contact met water een draaiing der moleculen plaats vinden, waardoor de COOH -groep in het grensvlak komt; dit blijkt uit de verandering van een slechte tot een goede bevochtiging door water.

Al deze factoren maken dus, dat een behoorlijke reproduceerbaarheid, zooals in vloeistof-systemen, bij vaste stoffen minder waarschijnlijk is.

Thans zal nog met enkele cijfers worden aangetoond, in hoeverre de verschillende methoden uiteenlopende resultaten geven. In de eerste plaats eenige cijfers over zouten. Hiervan gaf Born¹⁰⁾ berekeningen, waarvan eenige resultaten in tabel II zijn opgenomen.

Tabel II.
Oppervlakte-spanning van zouten in dynes/cm.

zout	γ_1 bij -273°C (ber. door Born voor vast zout)	gesmolten zout; bepalingen door Jaeger					
		γ_{T_1}	T_1	γ_{T_2}	T_2	geëxtrapol. -273°C (γ_2)	$\frac{\gamma_2}{\gamma_1}$
KCl	107	95.8	800	69.6	1167	170	1.6
KBr	92	85.7	775	75.4	920	160	1.7
KJ	74	75.2	737	66.5	873	140	1.9
NaCl	150	113.8	803	88.0	1172	190	1.3
NaBr	119	105.8	761	78.0	1166	180	1.5
NaJ	96	85.6	706	77.6	861	135	1.4

Daarnaast zijn eenige cijfers gegeven over gesmolten zouten, bepaald door Jaeger¹⁸⁾. Aangezien de cijfers van Born voor -273°C gelden, zijn de cijfers van Jaeger lineair geëxtrapoleerd, hetgeen natuurlijk niet geheel geoorloofd is. Men ziet, dat de cijfers voor den gesmolten toestand in ieder geval wel belangrijk hooger uitvallen dan voor den vasten toestand (tot 2 maal zoo hoog).

Voorts kan nog een cijfer worden vermeld voor de totale oppervlakte-energie van NaCl bij kamertemperatuur, bepaald door Lipsett, Johnson en Maas⁹⁾ op grond van de oploswarmte van fijn verdeeld zout; dit bedroeg 400. Uit deze verschillende cijfers valt dus moeilijk een conclusie te trekken.

In de tweede plaats eenige cijfers over 'zeer visceuze vloeistoffen, waarbij een vergelijking met waarden, verkregen volgens de gebruikelijke methodes voor vloeistoffen, mogelijk wordt. Deze vergelijking zullen wij uitvoeren aan asphaltbitumen.

¹⁵⁾ F. E. Bartell, J. Am. Chem. Soc. 56, 2205 (1934).

¹⁶⁾ R. Loman en C. Zwikker, Physica 1, 1182 (1934).

¹⁷⁾ R. N. J. Saalen J. F. T. Blott, Physica 3, 1099 (1936).

¹⁸⁾ F. M. Jaeger, Z. anorg. allgem. Chem. 101, 1 (1917).

Bij asphaltbitumen kan men metingen van de oppervlakte-spanning uitvoeren volgens de gewone methodes, b.v. boven 100°C ; men krijgt dan een lineair verband met de temperatuur. De totale oppervlakte-energie, die uit deze lijn berekend kan worden, bedraagt ca. $50^{19)}$. In het geval van teer wordt hiervoor ca. 70 gevonden. Deze cijfers stemmen overeen met de totale oppervlakte-energie van verzadigde resp. aromatische koolwaterstoffen, hetgeen, gezien het veel sterker aromatische karakter van teer in vergelijking met dat van asphaltbitumen, aanvaardbaar is. Daar bij afkoeling, gezien de viscositeitscurve, geen bijzondere veranderingen optreden, doch alleen een zoo hoge viscositeit verkregen wordt, dat het uiterlijk op een vaste stof gaat gelijken, geven deze cijfers voor de totale oppervlakte-energie voldoende grond voor een lineaire extrapolatie der oppervlakte-spanning, zoodat de oppervlakte-spanning ook bij kamertemperatuur in hoog visceuzen toestand is te berekenen. Men vindt dan voor asphaltbitumen bij kamertemp. ca. 35 . Het blijkt dan, dat de methode van Berggren bij deze temperatuur gelijke cijfers geeft (35). Evenwel geeft de methode van Loman en Zwikker volgens hun publicatie, 61, zoodat hier een ernstige afwijking bestaat. Echter deelde de heer Nellensteyn mede in zijn voordracht, dat later ook cijfers van de goede grootte-orde zijn gevonden.

Tenslotte nog een enkel cijfer over de oppervlakte-spanning van metalen. Hiervoor worden in vloeibaren toestand hoge waarden gevonden, n.l. van een orde-grootte van 500. Daarentegen vonden Loman en Zwikker ca. 50 voor den vasten toestand. Of een dergelijk verschil mogelijk is, valt moeilijk te beoordeelen, doch blijft voorshands moeilijk te aanvaarden.

Uit deze enkele voorbeelden blijkt wel, dat ook de overeenstemming tusschen bepalingen en de verwachting niet van dien aard is, dat men de voorgestelde methoden ook maar als benaderend zou kunnen opvatten.

IV. Conclusie.

Als conclusie moet dus worden gegeven het negatieve resultaat, dat op dit gebied nog geen betrouwbare uitkomsten zijn verkregen. Gezien de opmerking in de inleiding van mijn voordracht over het groote belang, dat de kennis van grensvlak-spanningen voor een theoretische interpretatie van vele verschijnselen heeft, heb ik gemeend de lacune in onze kennis hier duidelijk naar voren te mogen brengen en in Uw aandacht te mogen aanbevelen.

Discussie. Dr. F. J. Nellensteyn merkt op: U hebt als bezwaar tegen de door mij gegeven methode voor de afleiding van de oppervlakte-spanning van vaste stoffen genoemd, dat het onderscheid tusschen hydrophobe en hydrophiele stoffen weg zou vallen. Ik meen, dat dit niet het geval is, daar uit het groote verschil tusschen de oppervlakte-spanning van water en organische stoffen reeds een onderscheid in bevochtiging volgt. Bovendien krijgt men nog den onbekenden factor van de beïnvloeding der grensvlakspanning vast-vloeistof door de vaste stof.

Dr. Saal antwoordt hierop: Primair moet in aan-

merking worden genomen, dat de regel van Antonow voor vloeistoffen niet algemeen opgaat, zoodat er geen reden bestaat deze regel voor een systeem, dat o.m. een vaste stof bevat, wel als geldend aan te nemen. Ik ben het overigens geheel met Dr. Nellensteyn eens, dat het bestaan van „hydrophyle” en „hydrophobe” stoffen niet een bezwaar is tegen Antonow; dit verschil bewijst echter wel, dat men bij toepassing van dezen regel voor het bepalen van de oppervlakte-spanning van vaste stoffen hoogstens die der vaste phase, doch nooit die van het zuivere oppervlak der vaste stoffen kan verkrijgen.

Dr. Saal's inleiding gaf Ir. R. Loman aanleiding tot de volgende opmerkingen:

Een bestrijding van de theoretische gronden, waarop de empirische toetsing van den regel van Antonow door Loman en Zwikker¹⁾ is gebaseerd, had plaats door Saal en Blott²⁾.

Het door Dr. Saal in zijn lezing behandelde omtrent de oppervlaktespanning van vaste stoffen kan worden beschouwd als een bekort overzicht van laatstgenoemd artikel. Voor een goed begrip van het in de lezing behandelde wordt daarom naar de beide artikelen verwezen. De bestrijding, van de formule van Loman en Zwikker:

$$\frac{\cos \frac{1}{2} \varphi_1}{\cos \frac{1}{2} \varphi_2} = \sqrt{\frac{\gamma_2}{\gamma_1}} \dots \dots (I)$$

geschiedt op grond van het feit, dat de algemeener formule

$$\frac{\cos \frac{1}{2} \varphi_1}{\cos \frac{1}{2} \varphi_2} = \sqrt{\frac{\gamma_2}{\gamma_1}} \cdot \sqrt{\frac{\gamma_1 + x - y_1}{\gamma_2 + x - y_2}}, \dots (II)$$

die uit de evenwichtsvoorwaarden is af te leiden, identiek wordt met de eerstgenoemde, wanneer $\gamma_1 - y_1 = \gamma_2 - y_2 = k$, een constante, die alleen van de vaste stof afhankelijk is, doch niet noodzakelijkerwijze $= x$, haar oppervlaktespanning, behoeft te zijn.

Inderdaad valt hier wiskundig niets tegen in te brengen, doch natuurkundig gesproken zou het op zijn minst genomen zonderling zijn, dat de materiaal-constante $\gamma - y = k$ van elke vaste stof, die bij de proeven gebruikt werd, telkens een constant verschil $c = x - k$ zou vertoonen met haar oppervlakte-spanning x . Als de gemeten oppervlaktespanningen door verontreiniging e.d. zoo onbetrouwbaar waren, dus zooveel afweken van de werkelijke „zuivere” oppervlaktespanning, als Saal en Blott willen doen gelooven, wordt die constantheid nog onbegrijpelijk.

Hoe moet men voorts dit constante verschil c fysisch interpreteren?

Is het niet veel aannemelijker, dat de materiaal-constante k , die overigens geheel onbepaald is, de oppervlaktespanning zelf zou zijn?

Bovendien kan ook exact, dus niet enkel op grond van plausibiliteitsoverwegingen, de onhoudbaarheid van de bewering $k \neq x$ ³⁾ worden aangetoond.

¹⁾ R. Loman and C. Zwikker, Physica I, 1181 (1934).

²⁾ R. N. J. Saal and J. F. T. Blott, Physica III, 1099 (1936).

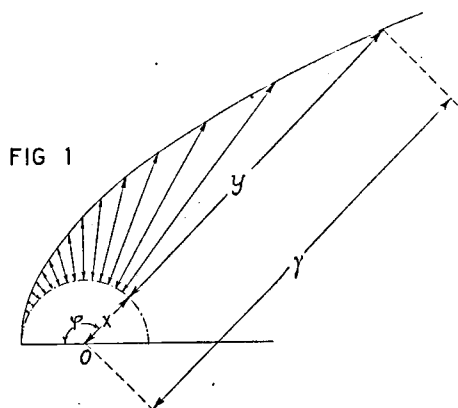
³⁾ Dat k nooit kleiner kan zijn dan x , bewees ik in een schrijven aan de heeren Saal en Blott, aan hen toegezonden voor zij hun artikel in Physica publiceerden; dit bewijs hebben zij in de twee laatste alinea's onderaan blz. 1106 eveneens gegeven.

¹⁹⁾ R. N. J. Saal, Oel und Kohle 2, 367 (1934); Chem. Weekblad 32, 486 (1935).

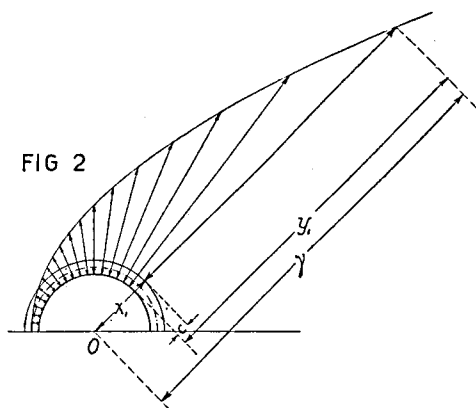
De vergelijking van een parabool in poolcoördinaten op haar brandpunt betrokken, luidt, wanneer de hoek geteld wordt beginnende op het tusschen brandpunt en top gelegen deel der as als nullijn:

$$r \cos^2 \frac{1}{2} \theta = \frac{1}{2} p \quad (p = \text{parameter, dubbele afstand van brandpunt tot top}).$$

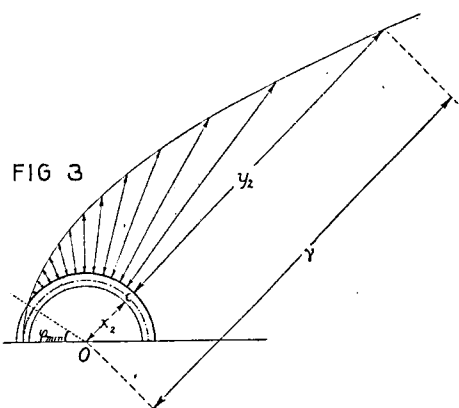
Aangezien de formule voor het verband tusschen de oppervlaktespanning γ van verschillende gedeel-



Verband tusschen γ , x en y als de regel van Antonow opgaat ($\gamma = x + y$).



Verband tusschen γ , x en y als $\gamma = x + y - c$.



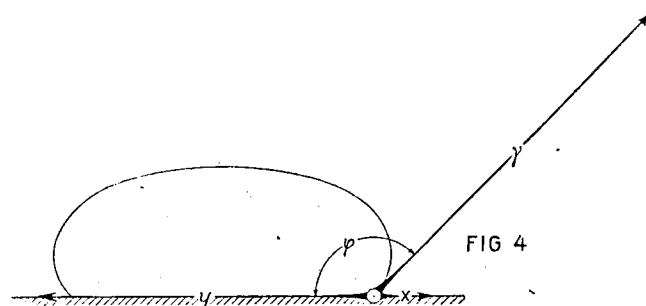
Verband tusschen γ , x en y als $\gamma = x + y + c$.

De bedragen, welke in de figuren 1, 2 en 3 zijn afgesneden van de voerstralen gericht naar het brandpunt van de parabool $x = \gamma \cos^2 \frac{1}{2} \varphi$, stellen de bij φ behorende y -waarden voor.

telijk bevochtigende vloeistoffen en de oppervlaktespanning x van de onderliggende vaste stof, wanneer de regel van Antonow opgaat, luidt $\gamma \cos^2 \frac{1}{2} \varphi = x$ (φ = randhoek druppel, zie fig. 4), kunnen voor een bepaalde vaste stof met verschil-

lende vloeistoffen (mits γ) x de oppervlaktespanning der vloeistof en de randhoek uitgedrukt worden door den voerstraal en den poolhoek van een parabool op haar brandpunt betrokken. Dit geval is weergegeven in fig. 1.

Zou men een afwijking hebben in den zin $\gamma \cos^2 \frac{1}{2} \varphi = x - \frac{1}{2} c$, wat hetzelfde is als $\gamma - y = x - c$, dan wordt dit uitgedrukt door fig. 2.

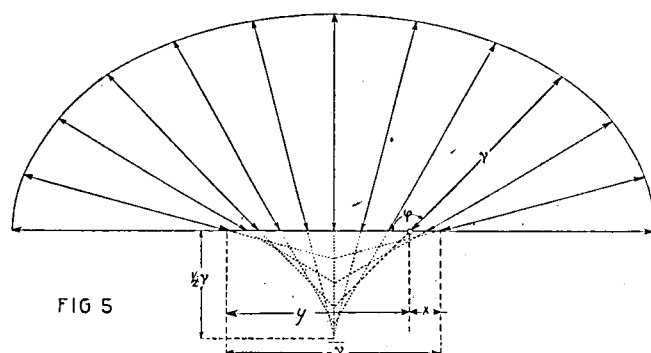


Druppel met $\left\{ \begin{array}{l} \text{oppervlaktespanning } \gamma \ (\gamma > x) \\ \text{grensvlakspanning } y \text{ t. o. v. de vaste stof.} \end{array} \right.$
De vaste stof heeft een oppervlaktespanning x
 $\left\{ \begin{array}{l} \gamma \text{ varieert van } x \text{ tot } \infty \\ \varphi \text{ " " " } 0 \text{ " " } \pi \end{array} \right.$

(Dit is het geval waarvan de formule door S a a l en B l o t t op blz. 1106 en 1107 wordt genoemd).

Bij een positieve c geldt fig. 3; dan is $\gamma \cos^2 \frac{1}{2} \varphi = x + \frac{1}{2} c$, of $\gamma - y = x + c$. Dit geval hebben ook S a a l en B l o t t als onmogelijk erkend.

De beide gevallen 2 en 3 verschillen hierin, dat in geval 2 de grensvlakspanning nimmer kleiner kan



Verband tusschen γ , x en y , als de regel van Antonow opgaat, γ constant is, en x varieert tusschen γ en nul (φ tusschen nul en π).

worden dan $\frac{1}{2} c$, terwijl in geval 3 de randhoek

nooit kleiner kan worden dan $\varphi_{\min}$; $\cos \varphi_{\min} = \frac{x}{x + c}$

of $\cos^2 \frac{1}{2} \varphi_{\min} = \frac{x + \frac{1}{2} c}{x + c}$. Waarom bij het

dalen van de oppervlaktespanning der vloeistof tot nabij die van de vaste stof (b.v. door verwarming, wanneer de vloeistof een grootere $\frac{d\gamma}{dT}$ vertoont dan de vaste stof) de grensvlakspanning y aan een bepaalde minimumwaarde $\frac{1}{2} c$ gebonden zou moeten zijn en niet nul zou mogen worden, is moeilijk te verklaren.

Wanneer men n.l. de oppervlaktespanning der vloeistof nog verder zou verlagen tot beneden die der vaste stof, zou men moeten verwachten, dat de grensvlakspanning haar minimumwaarde $\frac{1}{2} c$

is gepasseerd en weer gaat toenemen. Dit wil zeggen, dat het onmogelijk zou zijn om rondom een punt van het grensvlak de attractiekrachten uit de vloeistof even sterk te maken, als die uit de vaste stof; voor die onmogelijkheid kan m.i. geen steekhoudend argument worden aangevoerd.

Het is duidelijk, dat wanneer γ gelijk is geworden aan x , terwijl bovendien de evenwichtsvoorwaarde vereischt, dat $x = \gamma \cos \varphi + y$, aan beide vergelijkingen slechts kan worden voldaan, wanneer φ en y gelijktijdig nul worden.

De onjuistheid der bewering $k \neq x$ is of $c \neq$ nul is hiermede voldoende aangetoond.

Zou men, nadat de randhoek en de grensvlakspanning beide nul zijn geworden, de oppervlaktespanning der vloeistof nog verder verlagen, dan is het duidelijk, dat de grensvlakspanning weer gaat toenemen en dat van het oogenblik af, dat de randhoek nul is, de evenwichtsvoorwaarde vereischt, dat het verschil tusschen de oppervlaktespanning van vaste stof en vloeistof even groot is als de grensvlakspanning, m.a.w. dat de regel van *Antonow* geldt.

Het heeft er den schijn van, dat voor een vloeistof, die op een vaste stof spreidt, zooals b.v. alcohol op glas, de regel van *Antonow* niet opgaat, omdat deze feitelijk een labiel evenwicht vereischt, doch men bedenke, dat al is de zich spreidende laag nog zoo dun, bij voldoende vergroting van het beeld de rand van de zich spreidende vloeistof een hoek zal blijken te hebben, welke sterk afwijkt van nul. Immers de toestrooming zal op zoodanige wijze geschieden, dat de vereischte laminaire stroomingsarbeid een minimum is.

Hoe steiler het front van den druppel, hoe grooter de randhoek bij spreiding, des te grooter is de resulteerende spanning $\gamma (1 - \cos \varphi) = 2 \gamma \sin^2 \frac{1}{2} \varphi$.

Een sterk argument voor de algemeene geldigheid van den regel van *Antonow* voor het grensvlak vaste stof-vloeistof (ook voor het geval de oppervlaktespanning van de vaste stof grooter is dan die van de vloeistof) is het feit, dat, met uitzondering van hetgeen plaats heeft bij vloeistoffen met polaire sterk adsorbeerbare moleculen, nog nimmer een meetbare afwijking is aangetoond tusschen de stijghoogte eener vloeistof in een droge en een tevoren met dezelfde vloeistof bevochtigde, capillair. In laatstgenoemde zal uiteraard de kolom vloeistof per se zoo hoog worden opgetrokken als overeenkomt met soortelijk gewicht en oppervlaktespanning der vloeistof. Voor de niet bevochtigde capillair, waar aan den rand van de ongeveer halfbolvormige meniscus de twee oppervlaktespanningen en één grensvlakspanning elkaar ontmoeten, moet op grond van den randhoek nul ($x = \gamma$) steeds gelden: $x - \gamma = y$ (regel van *Antonow*).

Zou men hier willen betoogen, dat elke droge capillair in werkelijkheid slechts schijnbaar droog is, zoodat de halfbolvormige meniscus onmerkbaar geleidelijk overgaat in een zeer dun vloeistofvliesje aan den binnenkant van den cylinderwand, dan kan daartegen aangevoerd worden, dat er geen reden zou zijn om te veronderstellen, dat dit vliesje niet eveneens zou ontstaan vóór den randhoek van den druppel op een vlakke plaat, in welk geval de vloeistof nimmer zou weigeren om te spreiden. Dat de spreiding van vloeistoffen op glas, hetwelk niet te-

voren met die vloeistof bevochtigd is, in vele gevallen niet plaats heeft, terwijl opstijging in een capillair bij al deze vloeistoffen geschiedt tot de hoogte, die overeenkomt met de op andere wijze bepaalde oppervlaktespanning⁴⁾, is daarom een zeer sterk argument voor de theorie, dat de capillairen in het algemeen niet als bevochtigd mogen worden beschouwd, zoodat zij, die zich met oppervlaktespanningsbepalingen uit capillaire stijghoogten bezighouden, onbewust van het feit, dat zij voortdurend den regel van *Antonow* toepassen, door ervaring geleid, dien regel als een vanzelfsprekendheid aanvaarden.

Dr. Saal beantwoordde de opmerkingen van Ir. Loman met de volgende woorden: Allereerst moet er opmerkzaam op worden gemaakt, dat onze door Ir. Loman besproken afleiding enkel medegedeeld is na de nadrukkelijke vaststelling, dat er een ontoelaatbare verwaarloozing gemaakt wordt, n.l. betreffende het verschil in oppervlaktespanning van de zuivere vaste stof (x) en van de phase (x'). Daarom is deze afleiding enkel een wiskundige critiek op de formule van Ir. Loman; natuurkundig is zij reeds a priori zonder zin.

De mededeeling van Ir. Loman, dat hij met het wiskundige deel van onze beschouwingen accoord gaat, houdt in, dat hij rekent, dat het experimenteele bewijs, dat hij voor den regel van *Antonow* meende te hebben gevonden, niet opgaat. In plaats daarvan stelt hij thans een wiskundige redeneering. Hierbij wordt echter wederom het verschil tusschen x en x' verwaarloosd. Dit beteekent, dat ook hier bij de vergelijking van het gedrag van twee vloeistoffen t.o.v. eenzelfde vaste stof voor de twee verschillende waarden van de oppervlaktespanning der vaste fasen eenzelfde waarde in de formules wordt ingevoerd, waardoor deze formules physisch onjuist worden. Wij kunnen ons reeds daarom niet met dit bewijs vereenigen.

Ir. Loman antwoordde hierop ten slotte het volgende:

Dr. Saal aanvaardt mijne bewijzen voor de stelling $\gamma - y = k = x$ niet, omdat x , de oppervlaktespanning der vaste phase, niet constant zou mogen worden verondersteld bij toepassing van verschillende vloeistoffen.

Het eenige wat in dat geval uit de metingen van Loman en Zwicker zou volgen, ware de constantheid van het bedrag, dat zoowel in teller als noemer onder het tweede wortelteeken van formule II vóórkomt:

$$\gamma_{\text{vloeistof}} + x_{\text{vaste st.}}^{\text{vloeist.}} - y_{\text{vaste st.}}^{\text{vloeist.}} = C \text{ (waarbij } \gamma > x \text{)}$$

omdat enkel in dat geval de breuk onder dat wortelteeken = 1.

Wat is hiervan de consequentie?

Stel, dat bij achtereenvolgend gebruik van twee niet spreidende vloeistoffen, die toevallig dezelfde oppervlaktespanning hebben (verondersteld als oppervlaktespanning der vloeistofphases met betrekking tot de vaste stof in kwestie), de oppervlaktespanning

⁴⁾ F. J. Nellensteyn, De oppervlaktespanning en het bevochtigend vermogen van asfalt. Chem. Weekblad 24, 54 (1927).

van de vaste phase bij bevochtiging door de tweede vloeistof Δx hooger zou worden dan het bedrag x bij bevochtiging door de eerste vloeistof.

Aangezien de algebraïsche som $\gamma + x - y$ constant moet zijn, kan hieraan alleen voldaan worden, wanneer de grensvlakspanning y door bevochtiging met de tweede vloeistof eveneens met een bedrag Δx verhoogd wordt.

Dit zou dus beteekenen, dat, terwijl in een punt van het grensvlak de attractiekracht (of juist uitgedrukt: de potentiaal) aan de vloeistofzijde grooter is dan aan de zijde van de vaste stof ($\gamma > x$) en er dus een overmaat van attractie bestaat naar de vloeistofzijde (die de grensvlakspanning y bepaalt), een verhooging Δx van de oppervlaktespanning der vaste phase (dus een verhooging van de daarmee gepaard gaande attractiekracht dier phase) niet een overeenkomstige *verlaging* van de resulterende attractie naar de vloeistofzijde ten gevolge heeft, gelijk men zeker zou moeten verwachten, doch integendeel juist een *verhoging* dier attractiekrachten, resulterend in een verhoging der grensvlakspanning y met het bedrag Δx .

Deze consequentie van de formule $\gamma + x - y = C$ is dus onaanvaardbaar en daarmee vervalt de mogelijkheid, dat de empirisch gevonden betrekking van formule I ooit gebaseerd zou kunnen zijn op een oppervlaktespanning der vaste phase, die *varieert* naar gelang van den aard der bevochtigende vloeistof.

De eenige omstandigheid, waaronder het mogelijk is, dat voor de twee gebruikte vloeistoffen het bedrag

$\sqrt{\frac{\gamma_1 + x - y_1}{\gamma_2 + x - y_2}}$ bij elke vaste stof gelijk is aan de eenheid, omdat dit quotiënt dan de gedaante $\sqrt{\frac{2x}{2x}}$

verkrijgt, wordt dus bepaald door de volgende twee condities:

1°. de oppervlaktespanning x is constant voor de beide vaste fasen van de stof, die ontstaan door bevochtiging met elk der twee vloeistoffen;

2°. $\gamma - y = x$, of $y = \gamma - x$, d.w.z. de grensvlakspanning tusschen vloeistofphase en vaste phase is gelijk aan het verschil hunner oppervlaktespanningen, m.a.w.: de regel van *Antonow* gaat op, gelijk ik in het vorenstaande bewees in den vorm $\gamma - y = k = x$ of $k - x = c = \text{nul}$.

Of die x in dat geval een „ware” of een „schijnbare”, reeds door adsorptie verlaagde oppervlaktespanning is, kan ons voor de practijk onverschillig laten, aangezien men daarbij toch niet te maken heeft met volkomen gereinigde oppervlakken onder absoluut vacuum.

Na de koffiepauze waren de lezingen van Drs. E. Havinga en Drs. J. de Wael aan de beurt. Zij spraken over het: *Onderzoek naar de structuur van monomoleculaire films met behulp van electronenstralen*. Drs. E. Havinga leidde het onderwerp in en besprak het *filmgedeelte*.

Aan de hand van de gebruikelijke methoden van onderzoek worden de eigenschappen van monomoleculaire films besproken. Daarna wordt de methode beschreven om deze films van een wateroppervlak op een vaste onderlaag (nitrocellulose, goud) over te brengen. Als bijzonder geval van onderzoekingen met electronen-

stralen wordt de bestudeering van de aldus verkregen praeparaten van de Ba-zouten van eenige vetzuren behandeld. Uit de discussie van de electronenbuigingsdiagrammen volgt een hexagonale structuur van deze films, waarbij de koolstofketens loodrecht op het oppervlak staan. De berekende oppervlakte per molecule stemt goed overeen met de volgens *Langmuir-Adam* verkregen waarde.

De twee factoren, die voor vele eigenschappen van de grenslaag tusschen twee fasen aansprakelijk gesteld moeten worden, zijn:

1e. de *concentratie* van de bestanddeelen van het systeem en

2e. de *oriëntering* hiervan.

Terwijl nu bij het begin van deze eeuw de aandacht van de onderzoekers bijna uitsluitend op de concentratie van de moleculen in de grenslaag gevestigd was en men zich van de oriëntering meestal geen nadere voorstelling maakte, heeft omstreeks 1917 het werk van *Langmuir* en *Harkins* ons geleerd, dat ook de oriëntering een belangrijke rol speelt. Vooral de onderzoekingen aan monomoleculaire lagen, gespreid aan het grensvlak water—lucht, hebben dit sterk naar voren gebracht en ons in staat gesteld een goed gefundeerd beeld te vormen van den bouw van grenslagen in het algemeen.

Wanneer wij nu in het volgende de structuur van dergelijke monomoleculaire films nader zullen bespreken en daarbij vooral de resultaten van het onderzoek van deze films met electronenstralen willen duidelijk maken, dan is het nuttig ter inleiding een, natuurlijk onvolledig, résumé te geven van de methoden welke gebruikt worden bij de bestudeering van deze lagen. Aan de hand daarvan kunnen wij hun vermoedelijke structuur en de nog te beantwoorden vragen discussieeren.

Een eerste inzicht krijgen we al dadelijk door te vragen naar de karakteristieke eigenschappen van de stoffen, die gemakkelijk in een monomoleculaire laag op water te spreiden zijn. Deze stoffen moeten in het algemeen aan de volgende twee eischen voldoen: 1e. ze moeten moeilijk in water oplosbaar zijn; 2e. hun moleculen moeten één of meer z.g. hydrophiele groepen hebben; dat zijn groepen, die, wanneer ze in een verzadigde koolwaterstof een van de waterstofatomen vervangen, deze tot een meer in water oplosbare stof maken ($-\text{COOH}$, $-\text{NH}_2$, $-\text{OH}$ enz.).

Het is niet verwonderlijk, dat vele in het natuurlijk organisme een rol spelende stoffen (vetten, steroïden, lecithinen en ook de tot een ander type behorende hoogmoleculaire stoffen als eiwitten, enz.) gemakkelijk op water te spreiden zijn; immers de eigenschappen, die we als kenmerkend hiervoor opgenoemd hebben, zijn tevens die, welke de moleculen van een stof geschikt maken om als bouwsteen te dienen voor de, in de natuur naar alle waarschijnlijkheid zoo belangrijke, georiënteerde structuren.

Als klassiek en duidelijk voorbeeld willen we hier kiezen de hogere vetzuren, zooals b.v. stearinezuur; hierbij zorgt de koolwaterstofrest ervoor, dat het molecuul voldoende onoplosbaar in water is, terwijl als hydrophiele groep de carboxylgroep aanwezig is. Het is duidelijk, dat de moleculen van een dergelijke door *Freundlich* met het woord „hydropolair” bestempelde stof zich in een energetisch prettigen toestand zullen bevinden, wanneer de hydrophiele groep door watermoleculen omgeven is, terwijl de

hydrophobe staart zich buiten het water bevindt. Deze beschouwing leert ons, waarom een vetzuur graag een monomoleculaire laag op water vormt, en we zien het door dergelijke redeneering verkregen inzicht in den bouw van zoo'n laag bevestigd door de resultaten van de nu te bespreken methoden van onderzoek:

A. Verreweg de meeste en belangrijkste gegevens hebben we te danken aan metingen met het *Langmuir-Adam-spreidingsapparaat*.

Dit stelt ons in staat om van een stof, in monomoleculaire laag gespreid, den oppervlaktedruk te meten als functie van het per molecuul beschikbare oppervlak. De oppervlaktedruk is gedefiniëerd als de kracht, die per cm uitgeoefend wordt op een barrière, die een met film bedekt oppervlak scheidt van een schoon wateroppervlak. Aangezien deze methode de laatste jaren algemeen bekend is geworden, kan van een nadere beschrijving hier worden afgezien. De resultaten kunnen als volgt worden samengevat:

Evenals in de driedimensionale wereld kunnen stoffen in monomoleculaire laag (in het vervolg kortheidshalve als tweedimensionaal aangeduid) in verschillende aggregatietoestanden voorkomen, welke door thermodynamische betrekkingen verbonden zijn:

1e. *gasachtige films*, optredend, wanneer het beschikbare oppervlak zeer groot is. Het blijkt, dat het verband tusschen molair oppervlak O en oppervlaktedruk F , analoog aan de wet van Boyle-Gay-Lussac bij benadering gegeven wordt door de formule $F \times O = RT$.

2e. *gecondenseerde films*, te vergelijken met den driedimensionalen vasten of vloeibaren toestand en gekenmerkt door een kleine samendrukbaarheid. We moeten aannemen, dat in dezen toestand de moleculen dicht gepakt zijn; zooals bekend zijn het vooral metingen aan de gecondenseerde films geweest, welke, omdat het moleculaire oppervlak hier een, zij het soms bedriegelijke, maat is voor de doorsnede van het molecuul, van nut zijn geweest bij de bepaling van de structuur van organische verbindingen (cyclische ketonen, steroiden). En het zijn ook deze gecondenseerde lagen, die we als studieobject voor ons onderzoek hebben gekozen.

Naast den gasvormigen en den gecondenseerden toestand bestaat er nog:

3e. de „*geëxpandeerde*” toestand, welke zonder direct analoon onder de driedimensionale fasen is. Het moleculaire oppervlak is hierbij grooter dan in de gecondenseerde, maar veel kleiner dan in de gasvormige films. Over den aard van deze films is veel te doen geweest. Langmuir heeft een gedurfde, maar zeer aanlokkelijke hypothese opgesteld, waarbij deze films opgevat worden als een duplex-film met een paraffine-lucht-grenslaag boven en een paraffine-water-grenslaag beneden, in welke laatste de hydrophiele groepen zich bij benadering als een tweedimensionaal gas zouden gedragen.

Ter illustratie van het besprokene volgen de diagrammen van een geval, waarbij uit de gasvormige film door comprimeeren direct de gecondenseerde ontstaat (pentadecylzuur op 0.01 n HCl) en één, waarbij ook de „expanded” toestand optreedt (myristinezuur op 0.01 n HCl).

B. *Electrische metingen*, en wel vooral die, waarbij men de verandering van den potentiaalsprong aan het grensvlak water-lucht meet, welke optreedt, wanneer op het water een monomoleculaire laag wordt gespreid.

Aangezien hierover afzonderlijk gesproken zal worden, behoeven we er niet verder op in te gaan. Het is echter belangrijk hier te vermelden, dat men

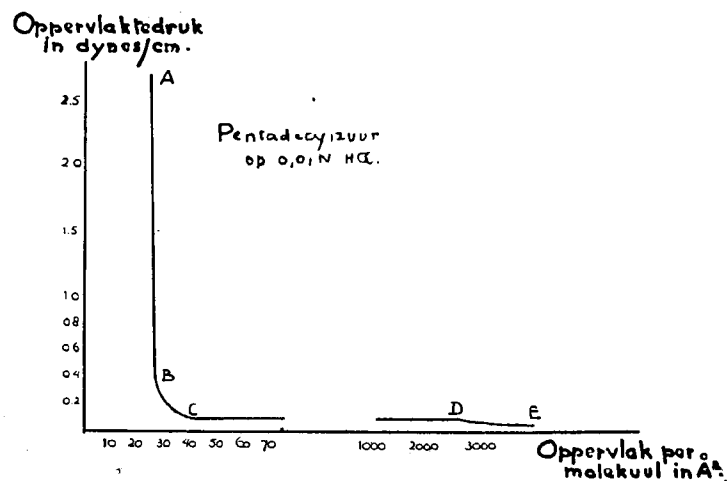


Fig. 1. Pentadecylzuur op 0.01 n HCl.

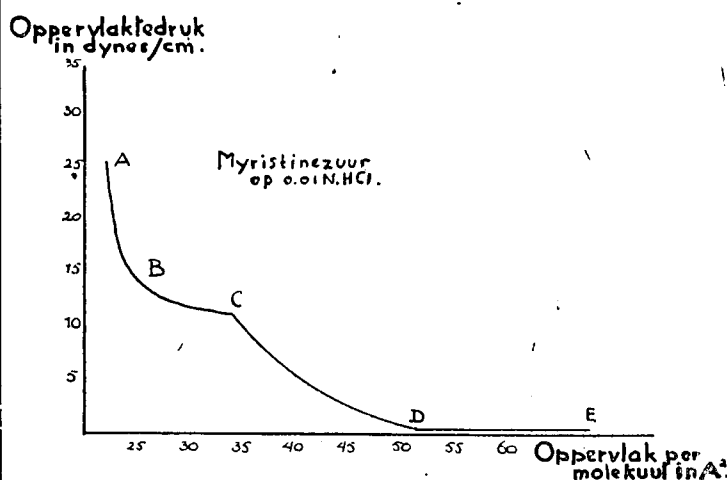


Fig. 2. Myristinezuur op 0.01 n HCl.

er in geslaagd is met deze methode aan te toonen, dat de films van de hogere vetzuren en andere stoffen bij een moleculair oppervlak, dat eenige malen grooter is dan bij de gecondenseerde film, inhomogeen zijn. Dit wijst er op, dat wē in het gebied van constanten oppervlaktedruk inderdaad te maken hebben met de coëxistentie van gecondenseerde en gasvormige film.

C. *Ultramicroscopisch onderzoek* in 1929 door Zocher en Stiebel ingevoerd.

Het principe van deze methode bestaat hierin, dat een zuiver monomoleculaire film, met het ultramicroscop bekeken, niet zichtbaar is, omdat hij door zijn geringe dikte niet voldoende licht verstrooit. Indien er echter op het oppervlak driedimensionale kristalletjes aanwezig zijn, merkt men deze direct op, omdat ze door het aan hen verstrooide licht als heldere lichtvlekjes op den donkeren ondergrond te zien zijn. Ultramicroscopische controle moet eigenlijk steeds

plaats vinden bij onderzoeken aan monomoleculaire films, omdat blijkt, dat vele oogenschijnlijk homogene lagen bestaan uit een netwerk van kleine kristalletjes, en men dus in zoo'n geval aan metingen van het moleculair oppervlak en andere grootheden weinig waarde mag hechten. Als voorbeeld is hier een foto gegeven van een film van het Ba-zout van 13-keto-n-triakontaanzuur, welke onder een druk van 15 dynes/cm, hoewel macroscopisch homogeen, grootendeels tot kristallen gedegenereerd blijkt te zijn (zie plaat).

Wat de practische uitvoering betreft: meestal wordt het onderzoek zoo gedaan, dat in den bodem van een Langmuir-Adam-spreidingsbak een cardioid-condensor wordt gekit, zoodat het convergentiepunt van de stralen precies in het wateroppervlak valt.

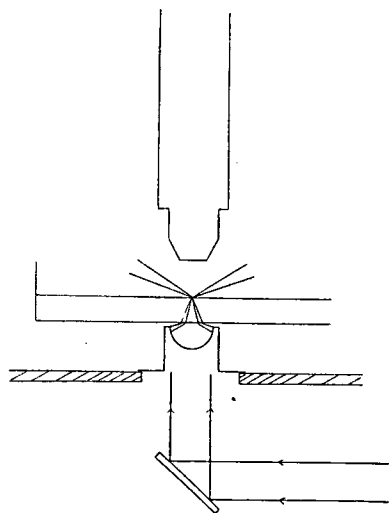


Fig. 4. Ultramicroscopische opstelling.

In Utrecht hebben we goede ervaringen opgedaan met een door Leitz in den handel gebrachten condensor met bijzonder hoog convergentie-punt, welke men daardoor eenvoudig onder een willekeurigen bak met niet te dikke glazen bodem (Petri-schaal) kan opstellen (zie tekening). De film wordt op een straks te bespreken manier onder den gewenschten oppervlaktedruk gebracht.

De voordeelen van deze opstelling zijn: 1e. eenvoudige instelling en mogelijkheid om ongestoord een groot filmoppervlak af te zoeken, aangezien condensor + microscoop t.o.v. den spreidingsbak verplaatsbaar zijn; 2e. de condensor komt niet met de vloeistof in aanraking, wat natuurlijk bij spreiding op zure of basische oplossingen zeer aangenaam is.

D. Chemisch onderzoek.

Hoewel het chemisch onderzoek, dat zich in hoofzaak bezig houdt met reacties in monomoleculaire films, nog in een beginstadium verkeert, voornamelijk door de moeilijkheid, dat het hier uiteraard om zeer kleine hoeveelheden gaat, heeft men er toch eenige belangrijke gegevens mee weten te verkrijgen. Hiervan moet ik er één nader bespreken, omdat dit ook voor het volgende van belang is. Proeven van Langmuir en leerlingen, alsmede onderzoeken in Utrecht onder leiding van Prof. Kögl gedaan, hebben geleerd, dat moleculen van een vetzuurfilm, gespreid op een waterige oplossing, zich, afhankelijk van de p_H van de onderlaag, met ionen

uit de oplossing tot zouten kunnen vereenigen, en wel natuurlijk zoo, dat bij verhoogen van de p_H het bedrag aan vrij vetzuur afneemt en aan zout toeneemt. De neiging om aardalkalizouten te vormen is veel sterker dan voor alkalizouten. Tevens is opvallend, dat de mechanische eigenschappen van de film sterk van den aard van het kation afhangen. Wij hebben voor het onderzoek met electronenstralen altijd gewerkt met films van de Ba-zouten van vetzuren, omdat deze zeer sterk zijn. Een film van stearinezuur, gespreid boven Ag-acetaatoplossing, schuift daarentegen direct ineen tot groote, met het bloote oog zichtbare schollen, wanneer men hem comprimeert. Belangrijk is hier natuurlijk de vraag, in welke mate deze zouten gedissocieerd zijn en in hoeverre de theorieën over de dubbellaag uit de kolloïdchemie hier een nader inzicht kunnen geven.

Wanneer we het resultaat van de genoemde methoden van onderzoek samenvatten voor het door ons bestudeerde geval van de gecondenseerde films, verkregen door spreiding van vetzuren, dan kunnen we zeggen, dat de paraffineketens evenwijdig aan elkaar georiënteerd moeten zijn en een soort palissadenbouw vormen, zooals men kan afleiden uit het feit, dat het oppervlak per molecuul onafhankelijk is van de lengte van de keten van het vetzuur! De moleculen staan met hun COOH-groep in het water en er vormt zich bij spreiding boven een Ba-acetaatoplossing een film, hoofdzakelijk bestaande uit Ba-vetzuurzout. Voor het oppervlak per molecuul van deze films vinden we in het geval van zuren met normale keten, bij een druk van ± 15 dynes/cm, $20 \text{ \AA}^2$, dat is van dezelfde orde, maar iets meer dan we voor de ketendoorsnede vinden bij pakking in het gewone driedimensionale rooster ($18 \text{ \AA}^2$). Om dit verschil te verklaren hebben sommige onderzoekers aangenomen, dat de ketens niet loodrecht op het oppervlak zouden staan, maar daarmee een zekeren hoek ν zouden maken, waardoor bij overigens dezelfde pakking het moleculair oppervlak grooter wordt en wel evenredig met $1/\sin \nu$. Deze opvatting is indertijd o.a. door Rideal nader uitgewerkt en werd gesteund, doordat deze scheeve stand ook gevonden werd bij de Röntgenanalyse van gewone vetzuurkristallen. De tweede mogelijkheid is, dat de ketens wel loodrecht op het wateroppervlak staan, maar dat de pakking minder dicht is in het twee- dan in het driedimensionale rooster. Het zal straks uit de discussie van de electronenbuigingsdiagrammen duidelijk worden, dat dit laatste inderdaad juist is, dat dus de bouw van deze tweedimensionale kristallen een andere is dan van de gewone driedimensionale. Deze laatste zin sluit al in zich het antwoord op een tweede veel omstreden vraag, n.l. of deze films werkelijk vast genoemd mogen worden. Als criterium hiervoor gold bijvoorbeeld, dat op zoo'n film gestrooid talkpoeder niet door zacht blazen in beweging was te brengen, of wel, dat het weer naar zijn plaats terugkwam, wanneer men het een weinig weggeblazen had. Het lijkt echter gevaarlijk, om op grond van dergelijke proeven een oordeel over het vast of vloeibaar zijn van deze lagen uit te spreken, vooral omdat men bij ultramicroscopische waarnemingen den indruk krijgt, dat bij sommige films deze zoo geconstateerde vastheid voor een groot deel op rekening komt van een drie-

dimensionaal kristalnetwerk, dat zich onder druk uit deze films vormt. De beslissing tusschen vast of visceus-vloeibaar kon echter bij de films van de Ba-zouten van vetzuren met behulp van de elektronendiagrammen worden genomen, en wel gemakkelijker dan wij eerst verwacht hadden, omdat deze vaak vrij uitgestrekte éénkristallen vormen, zooals U straks uit de voordracht van den heer de Wael zult zien. Het blijkt, dat steeds de Ba-zouten van zuren met een onvertakte keten (stearinezuur) bij spreiding éénkristallen vormen; zuren met vertakte keten of zuren, bij welke het molecuul een „knobbel” heeft (α -oxystearinezuur e.a.) geven steeds diagrammen, welke op een polykristallijnen toestand wijzen. De moleculen van deze stoffen kunnen zich klaarblijkelijk minder gemakkelijk tot een groot kristal samenvoegen*). Een aardig voorbeeld vinden we bij de cis-trans-isomeren fumaarzure-stearylhalfester en maleïnezure-stearylhalfester. Uit modelbeschouwing kan men zien, dat de moleculen van de trans-verbinding een rechte keten kunnen vormen, terwijl dit bij de cis-verbinding niet mogelijk is. In overeenstemming met de practisch bewezen opvatting, welke aan fumaarzuur de trans-configuratie toeschrijft, blijkt, dat bij de fumaarzure-halfesterfilm éénkristallen optreden, terwijl we deze voor de maleïnezure halfester nooit vonden.

Na dit algemeene overzicht volgt nu een beschrijving van het onderzoek van de besproken films met elektronenstralen, en wel in de eerste plaats van het overbrengen van de films van het wateroppervlak op een vast oppervlak, waardoor de bestudeering in het hoogvacuum van de elektronenbuis mogelijk wordt.

We hebben hiertoe gebruik gemaakt van de methode, beschreven door Langmuir en Miss Blodgett, waarbij we de bijzondere moeilijkheid hadden, dat de onderlaag voor de film zeer dun moest zijn, omdat het anders niet mogelijk is met elektronen „doorstralings” diagrammen te verkrijgen. Als voorbeeld willen we kiezen het overbrengen van een Ba-steeraatfilm op zeer dunne goudvliesjes. Deze laatste verkrijgt men door bladgoud voorzichtig op een kaliumcyanide-oplossing te laten drijven; als het geheel doorzichtig is geworden, wordt het met een blikje, in het midden voorzien van een opening, opgevischt en door zacht verwarmen hierop vastgehecht, zoodat het onder water gebracht en daar verticaal opgesteld kan worden. Nu wordt op het water (waaraan Ba-acetaat is toegevoegd) een geparaffineerde draad gelegd zoodanig, dat ze een cirkel insluit; op het hierdoor omsloten oppervlak wordt nu een druppel van een stearinezuuroplossing gebracht, zoodat na verdampen van het oplosmiddel een monomoleculaire film (en wel van Ba-steeraat) achterblijft. Om deze film onder een zekeren druk te brengen maken we gebruik van de eigenschap van „van-zelf-spreidende” stoffen (oliezuur, trioleïne en vele andere) dat deze, wanneer ze op een wateroppervlak gebracht zijn, dit snel met een monomoleculaire laag bedekken, tot de oppervlaktedruk bereikt is, waarbij er evenwicht is tusschen driedimensionale phase en film. (Dit evenwicht is in vele opzichten te

*) Het verschil tusschen de normale vetzuren en de op de α -plaats gesubstitueerde zuren komt ook bij ultramicroscopisch onderzoek tot uiting; de films van de Ba-zouten van de gesubstitueerde zuren zijn meestal in veel sterkere mate, met driedimensionale kristalletjes verontreinigd.

vergelijken met een vloeistof-gasevenwicht; wordt het beschikbare oppervlak grooter, dan groeit de film ten koste van de driedimensionale phase, wordt het oppervlak kleiner, dan vormen zich uit de film druppels of kristallen; alles bij een door de temperatuur en den aard van de stof bepaalden oppervlaktedruk).

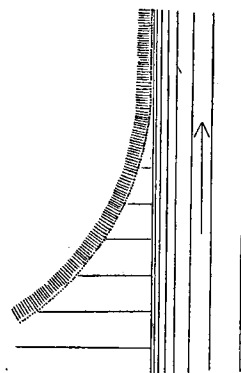


Fig. 5. Opbrengen 1e laag op goudvliesje.

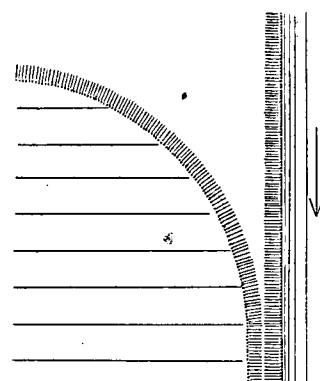


Fig. 6. Opbrengen 2e laag op goudvliesje.

Brengen we dus buiten den geparaffineerden draad een druppel trioleïne, dan komt de Ba-steeraatfilm onder een constanten oppervlaktedruk (15 dynes/cm) en laten we vervolgens het wateroppervlak dalen, dan gaat de film op het goudvliesje over, met de polaire groep naar het goud toegekeerd, zooals de teekening schematisch weergeeft. Het typische is, dat het goudblaadje volkomen droog uit het water komt. Metingen met een daartoe geschikte opstelling toonen aan, dat het door den draad ingesloten oppervlak precies zooveel kleiner wordt als het oppervlak van het lichaam, waarop de film is overgebracht, bedraagt. Dit is een aanwijzing, dat de film onveranderd op den drager is overgegaan. De aanwezigheid van film op een vast oppervlak manifesteert zich o.a. hierin, dat het niet door water bevochtigd wordt en men kan zelfs een op deze wijze met film bedekt voorwerp glasje rustig op water laten drijven. Dit klopt met de voorstelling, die we ons van het opbrengen gemaakt hebben: de buitenste laag bestaat uit $-\text{CH}_3$ -groepen en doet het oppervlak dus op een paraffine-oppervlak gelijken.

We kunnen nu doorgaan en, wanneer we het met film bedekte plaatje door het oppervlak naar beneden bewegen, een tweede laag opbrengen, welke in tegenstelling met de eerste laag de polaire groepen naar buiten gekeerd heeft; dit maakt, dat het plaatje door water bevochtigd wordt (teekening). Hijschen

we het plaatje weer naar boven, dan wordt er een derde laag, gelijk georiënteerd als de eerste, vastgelegd, en zoo verder gaande, kunnen we een driedimensionaal kristal laag voor laag opbouwen. Het aardige is, dat uit de electronen-buigingsdiagrammen blijkt, dat dit aldus ontstane kristal een andere structuur heeft dan de kristallen, die men op de gewone manier verkrijgt.

Tot beter begrip van het nu volgende zij nog vermeld, dat we, om aan te toonen, dat de uit de electronenbuigingsdiagrammen gevonden structuur onafhankelijk is van het oppervlak, waarop de film zich bevindt, als onderlaag dikwijls dunne nitrocelulosehuidjes, gesteund door platinablikjes, gebruikten. De grootere stevigheid van deze vliesjes maakte het mogelijk, ze onder water op een Erlenmeyer te leggen en zodoende slechts den bovenkant van het vliesje met film te bedekken.

Drs. J. de Wael behandelde vervolgens het *electronenstraalgedeelte*.

In 1927 hebben Davisson en Germer, en niet lang daarna ook Thomson, aangetoond, dat electronenstralen evenals Röntgen-stralen door kristallen worden afgebogen. Alvorens verder hierop in te gaan, wil ik eerst het apparaat behandelen, waarmee dergelijke experimenten kunnen worden uitgevoerd, en dat in fig. 1 is afgebeeld.

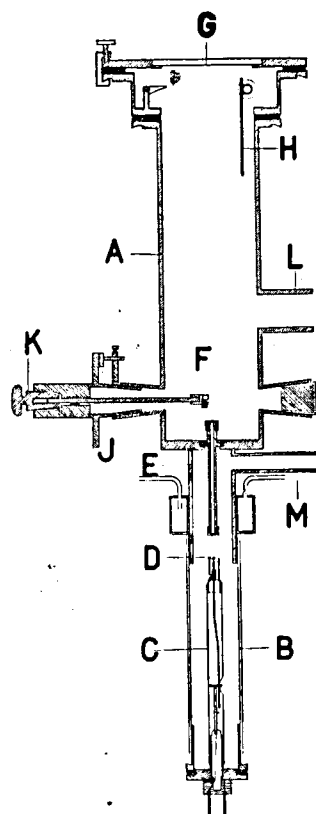


Fig. 1. Electronenbuis.

Deze z.g. electronenbuis bestaat in hoofdzaak uit het geaarde deel A en de gloeikathode C. Deze is geïsoleerd van het metalen geaarde deel door den glazen cylinder B. De gloeidraad D, die door een electrischen stroom verhit wordt, emitteert electronen. Deze vliegen, doordat de gloeidraad t. o. v. het geaarde gedeelte op een groote negatieve spanning wordt gebracht, met groote snelheid in de rich-

ting van de diafragmabuis E. Daar deze aan weerskanten is afgesloten met dopjes, voorzien van gaatjes met een diameter van ongeveer 0.1 mm, wordt een fijne electronenbundel verkregen. Deze wordt afgebogen door het te onderzoeken praeparaat, dat bevestigd is in den houder F; met behulp van de slijpstukken J en K is het mogelijk het praeparaat te draaien en zijdelings te verplaatsen. Het buigingsbeeld wordt op het fluoresceerende scherm G waargenomen en daarna eventueel gefotografeerd door de plaat H 90° te draaien.

Het spreekt vanzelf, dat het apparaat tot een zeer hoog vacuum geëvacueerd moet worden, omdat anders bij de toegepaste hoge electrische spanningen gasontladingen zouden optreden. De buizen L en M zijn daartoe met een kwikdiffusie pomp verbonden. Hiermee wordt een druk verkregen van ongeveer 0,0001 mm Hg. Daarom kunnen slechts stoffen, die een zeer kleinen dampdruk hebben, met electronenstralen onderzocht worden.

Ik zal nu verder gaan met de behandeling van de eigenschappen van electronenstralen. De belangrijkste eigenschap is degene, waarop de toepassing van electronenstralen bij structuur-onderzoekingen berust: *electronen met één bepaalde snelheid kunnen zich gedragen als een golfbeweging met één bepaalde golflengte*.

Dit was reeds in 1924 door de Broglie gepostuleerd. Volgens de theorie van de Broglie is:

$$\lambda = \frac{h}{mv} \quad (1)$$

waarbij λ de golflengte, h de constante van Planck, m de massa en v de snelheid van het electron is. Hoe groot is nu deze golflengte? Om deze te kunnen berekenen zullen we v oplossen uit:

$$\frac{1}{2}mv^2 = eV \quad (2)$$

(V = potentiaalverschil tusschen kathode en aarde, e = lading van het electron) en substitueeren in (1). Er komt dan:

$$\lambda = \frac{h}{\sqrt{2meV}} \quad (3)$$

Vullen we hierin de waarden van alle grootheden in en drukken we de spanning uit in volts (P), dan krijgen we

$$\lambda = \sqrt{\frac{150}{P}} \times 10^{-8} \text{ cm} \quad (4)$$

Dat geeft voor de dikwijls gebruikte spanning van 40 kV $\lambda = 0,06 \text{ \AA}$. Deze golflengte is ongeveer 25 maal zoo klein als die van de gewoonlijk voor structuuronderzoek gebruikte Röntgenstralen.

Dat we inderdaad aan electronenstralen een golflengte kunnen toekennen is bewezen door de reeds genoemde buigingsexperimenten. Laten we bijv. door een zeer dun goudblaadje een electronenbundel passeeren, dan kunnen we een buigingsbeeld krijgen, zooals weergegeven in fig. 2. Door de groote intensiteit van de afgebogen straling kan dit buigingsbeeld op het fluoresceerende scherm waargenomen of met hoogstens eenige seconden belichtingstijd gefotografeerd worden. De oorzaak van deze groote intensiteit is de *sterke wisselwerking tusschen electron en materie*. Deze sterke wisselwerking is begrijpelijk als men bedenkt, dat een electron in

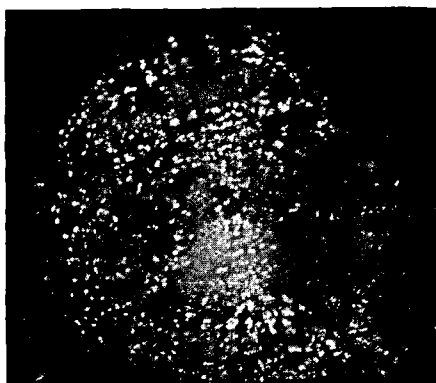


Fig. 3. Tot kristallen gedegeneerde film.
(H a v i n g a).

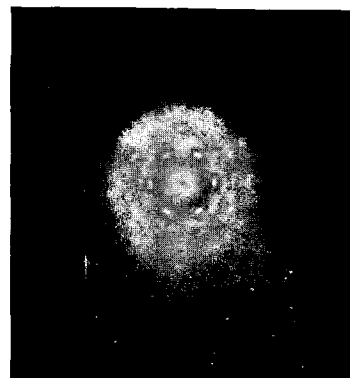


Fig. 6. Ba-stearaatfilm op nitrocellulose
(d e W a e l).

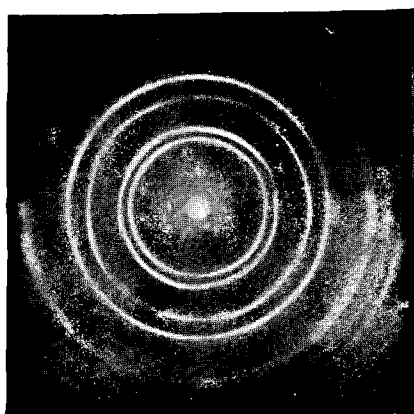


Fig. 2. Goud. (d e W a e l).

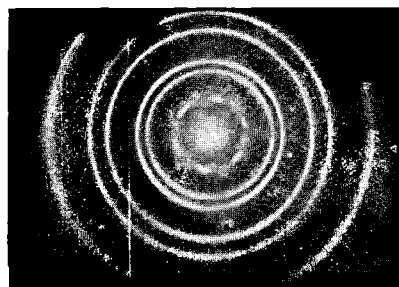


Fig. 7. Ba-stearaatfilm op goud
(d e W a e l).

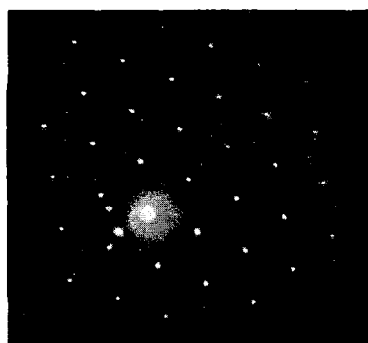


Fig. 5. MoS₂ met hexagonale as // elektronenbundel
(d e W a e l).

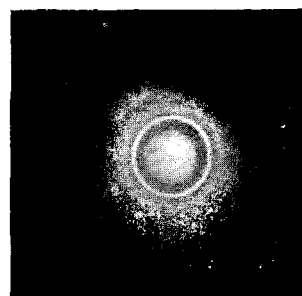


Fig. 8. Ba- α -oxy-stearaatfilm op nitrocellulose.
(d e W a e l).

ondervindt. Hieraan is het ook te danken, dat electronstralen slechts door lagen met een dikte van hoogstens eenige duizenden Å kunnen dringen. Dit geringe doordringingsvermogen, gecombineerd met de groote intensiteit van de afgebogen stralen, maakt electronstralen bijzonder geschikt voor het onderzoek van zeer dunne lagen.

Ik wil U nu met behulp van beschouwingen, analoog aan die van Bragg, trachten duidelijk te maken hoe een veel voorkomend buigingsdiagram, het z.g. „Kreuzgitterspektrum” tot stand komt. Laat ik vooropstellen, dat de hier volgende redeneering niet geheel exact is.

We kunnen ons de buiging van electronstralen aan kristallen als „reflectie” aan netvlakken voorstellen. Het is uit fig. 3 duidelijk, dat slechts dan de stralen a en b elkaar versterken, als hun wegverschil

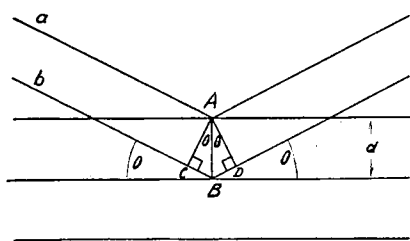


Fig. 3. Reflectie aan netvlakken.

$(CB + BD)$ gelijk is aan een geheel aantal golflengten, dus als:

$$2d \sin \vartheta = n\lambda \quad (5)$$

Daar de golflengte in ons geval zoo klein is (0,06 Å), zal $\sin \vartheta$ en dus ook ϑ zeer klein zijn. Het komt er dus praktisch op neer, dat alleen die vlakken electronstralen reflecteeren, die nagenoeg evenwijdig staan aan den electronenbundel.

Laten we nu eens een hexagonaal kristalplaatje met de hexagonale as evenwijdig aan den electronenbundel plaatsen. Dan zullen alle vlakken, die we evenwijdig aan die as kunnen brengen, de electronstralen reflecteeren. Fig. 4 laat zien een doorsnede van het kristal loodrecht op de hexagonale as; de punten stellen moleculen voor en de lijnen bovengenoemde vlakken. Elk stel evenwijdige vlakken (in de fig. zijn 3 stellen geteekend) geeft volgens (5) een serie afgebogen bundels, die in een vlak liggen, loodrecht op de reflecteerende vlakken. Het is gemakkelijk in te zien, dat het resultaat zal zijn een buigingsbeeld, bestaande uit punten, die in een

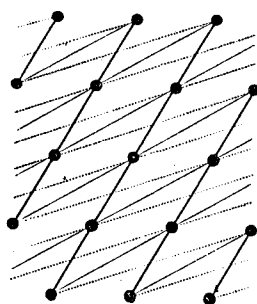


Fig. 4. Doorsnede door hexagonaal kristal $\perp$ hexagonale as. hexagonaal puntnet gerangschikt zijn. Een voorbeeld hiervan is het buigingsbeeld, verkregen aan een zeer dun splijtplateau van het mineraal molybdeenglans (MoS_2). Het is weergegeven in fig. 5.

Ik zal nu de toepassing van electronstralen bij het onderzoek van monomoleculaire films van de Ba-zouten van vetzuren bespreken. Zooals de heer Havinga hierboven heeft beschreven, werden deze films gebracht op nitrocellulosehuidjes, die ong. 200 Å dik waren. Het buigingsbeeld, dat verkregen werd door een dergelijk praeparaat van Ba-stearaat met electronstralen loodrecht te doorstralen, is weergegeven in fig. 6. Het vertoont eenige overeenkomst met dat van molybdeenglans. Ook hier zijn de punten van het diagram in een hexagonaal puntnet gerangschikt. We kunnen dan ook onmiddellijk de conclusie trekken, dat we te doen hebben met een éénkristal van hexagonale structuur. Dat wil in dit geval zeggen, dat de lange vetzuurmoleculen hexagonaal gerangschikt zijn en bovendien loodrecht op het grondvlak staan, omdat de koolstofketens van deze moleculen de reflecteerende vlakken vormen.

Men kan zich natuurlijk denken, dat de gevondene structuur door de onderlaag geïnduceerd zou zijn. Daarom hebben wij behalve nitrocellulose ook zeer dun goudblad als drager van de monomoleculaire films gebruikt. In fig. 7 is het buigingsbeeld, verkregen van een Ba-stearaatfilm op goud, afgebeeld. Dit vertoont veel overeenkomst met dat van Ba-stearaat op nitrocellulose; we zien in fig. 7 natuurlijk bovendien het Debye-Scherrer-diagram van goud. Maar niet alleen kwalitatief, ook quantitatief blijken de beide buigingsbeelden te kloppen. We kunnen dus wel aannemen, dat de onderlaag geen invloed heeft op de structuur van de monomoleculaire film.

Wat betreft de grootte van het éénkristal kunnen we het volgende opmerken. Bij de meeste filmpraeparaten bleek het buigingsbeeld niet te veranderen tijdens het verschuiven van het praeparaat in een richting loodrecht op den electronenbundel. Op deze wijze konden wij vaststellen, dat de éénkristallen minstens een oppervlak van een paar mm^2 hebben. Dit wijst er op, dat een Ba-stearaatfilm werkelijk een homogene monomoleculaire film is. We kunnen dit bevestigen door uit het buigingsbeeld met behulp van vergelijking (5) den afstand tusschen de moleculen te berekenen; uit dezen afstand is dan natuurlijk de oppervlakte per molecule te bepalen. De op deze wijze berekende oppervlakte blijkt zeer goed overeen te stemmen met degene, die gevonden wordt uit metingen met het Langmuir-Adam-spreidingsapparaat. Dit is slechts mogelijk, als de film weinig of niet samengeschrumpeld is; anders zouden we met het spreidingsstoestel een kleinere waarde moeten vinden dan met behulp van het buigingsbeeld, omdat uit dit laatste de oppervlakte van de moleculen onafhankelijk van eventueel samenschrumpelen wordt gevonden.

Alles, wat tot hiertoe over Ba-stearaatfilms is gezegd, geldt ook voor de Ba-zouten van eenige andere vetzuren. In de hieronder volgende tabel zijn

film bestaat uit Ba-zout van	onderlaag	oppervlakte per molecule in Å ²
stearinezuur	nitrocellulose	19.9
stearinezuur	goud	20.0
n-eikosaan-zuur (arachinezuur)	nitrocellulose	19.9
n-octadeceen-(2)-zuur-(1).	nitrocellulose	19.9
n-octadeceen-(2)-zuur-(1).	goud	20.0
n-eikoseen-(2)-zuur-(1).	nitrocellulose	19.8

de gegevens over de verschillende films samengevat. Hierbij zou ik er op willen wijzen, dat de gevonden oppervlakte van ong. $20 \text{ \AA}^2$ per vetzuur-molecule grooter is dan bij driedimensionale rhombische kristallen, waar deze oppervlakte een waarde van ongeveer $18 \text{ \AA}^2$ heeft. Hoe is dit te verklaren?

Om deze vraag te beantwoorden moeten we de structuur van de monomoleculaire laag nog eens nader beschouwen. Zooals bekend is, bestaan de koolstofketens van vetzuren uit, in een zigzaglijn gerangschikte, koolstofatomen. Zoo'n keten heeft om zijn lengteas een tweetallige symmetrie. Nu valt in onze monomoleculaire films de koolstofketen samen met een hexagonale as. Het is duidelijk, dat dit zonder meer niet mogelijk is. Men heeft het in andere gevallen, waarbij iets dergelijks voorkwam, verklaard door aan te nemen, dat de koolstofketens om hun lengteas roteeren. Daardoor wordt de koolstofketen als het ware een cylinder, die door zijn hoge symmetrie dus wel met een hexagonale as mag samenvallen. Het komt mij voor, dat we bij de monomoleculaire lagen deze verklaring ook wel mogen toepassen; eventueel zou in plaats van een rotatie een zeer sterke oscillatie om de lengteas kunnen optreden. Als we rotatie of oscillatie veronderstellen, is het tegelijk begrijpelijk, dat een koolstofketen in een monomoleculaire film een grooter oppervlak in beslag neemt dan in een driedimensionaal kristal, waarin bij kamertemperatuur in het geheel geen rotatie en in ieder geval sterk verminderde oscillatie optreedt.

Tot slot volgt nog de bespreking van een paar stoffen, die, in tegenstelling met de tot nog toe behandelde, bij spreiding een polykristallijne laag geven. De bedoelde verbindingen zijn de Ba-zouten van α -oxystearinezuur en van de monostearylester van maleïnezuur. In fig. 8 is het buigingsbeeld, verkregen van een film van Ba- α -oxystearaat, afgebeeld. De maleïnezure stearylester geeft een dergelijk buigingsbeeld. Men kan zich voorstellen, dat het ontstaan is door draaien van fig. 6 om het centrum. Dat wil dus zeggen, dat we hier dezelfde hexagonale structuur hebben als bij Ba-stearaat, met dit verschil, dat om de hexagonale as alle mogelijke oriënteringen van de kristallen optreden. Als we ons nu afvragen, wat hiervan de oorzaak is, dan valt het op, dat beide verbindingen vlak bij de hydrophiele groep een verdikking hebben, zooals bij beschouwing van de ruimtemodellen dadelijk te zien is. Het is niet ondenkbaar, dat deze verdikking het moleculen moeilijk maakt, zich tot groote kristallen aaneen te sluiten. Het is in dit verband opvallend, dat het Ba-zout van de monostearylester van fumaarzuur wel éénkristallen geeft, zij het dan niet zoo fraai als Ba-stearaat. Uit het ruimtemodel blijkt dan ook, dat de fumaarzure stearylester (transvorm) in tegenstelling met die van maleïnezuur (cis-vorm) een rechte keten zonder eenige verdikking kan vormen.

Discussie. Dr. Ir. J. J. de Haas vraagt of de film, die electronenbuigingsdiagrammen geeft, geherformeerd is sedert de „landing”. Zijn er „Lockerstellen” mogelijk in de monomoleculaire lagen en hoe zijn ze eventueel aantoonbaar?

De sprekers meenen, dat: a. tegen een structuurverandering van de film bij het hechten op een

onderlaag de volgende argumenten pleiten:

- 1e. Het electronenbuigingsdiagram is onafhankelijk van den aard van de onderlaag;
- 2e. het oppervlak per molecuul, uit het buigingsbeeld berekend, stemt overeen met het oppervlak, bepaald volgens Langmuir-Adam.

b. het optreden van „Lockerstellen” in dit geval slechts te constateeren zou zijn, als de storing in het kristalrooster de vorming van éénkristallen zou verhinderen. Dit kan eventueel het geval zijn bij de films van de Ba-zouten van α -oxystearinezuur e.a.

Dr. Ir. J. J. de Haas vraagt daarna of de gasphase met de wet van Boyle-Gay-Lussac werkelijk bestaat. De meetnauwkeurigheid en de reeds bepaalde afwijkingen behoeven hierop niet te wijzen.

De sprekers meenen, dat men inderdaad de vraag naar het bestaan van gasvormige films, bij welke het verband tusschen oppervlaktedruk en moleculair oppervlak gegeven wordt door „de wet van Boyle-Gay-Lussac”, bevestigend moet beantwoorden. De onderzoekingen van Adam en ook de latere proeven van Marcelin en medewerkers toonen dit aan.

Dr. J. H. de Boer wil weten of het geen aanbeveling zou verdienen, indien mogelijk, de films bij hogere temperatuur te onderzoeken, ten einde na te gaan of een smeltpunt kan worden geconstateerd en bij welke temperatuur dit ligt, daar de structuur der film afwijkt van de structuur in het driedimensionale geval?

Ook een onderzoek bij lagere temperatuur zou zin hebben, om na te gaan of daar een dichtere pakking wordt gevonden wanneer de rotatie der koolwaterstofketens (of hun oscillatie) ophoudt.

De sprekers zijn het volkomen met Dr. de Boer eens. Daar het hun vooral interesseert, wat er bij verlagen van de temperatuur gebeurt, zijn in deze richting reeds oriënterende proeven gedaan. Hierbij kon tot nu toe geen verandering van de structuur geconstateerd worden.

Dr. J. A. A. Ketelaar vraagt: 1e. of geprobeerd is om Ba-stearaat direct op zijn onderlaag te brengen dus niet via den gespreiden toestand? 2e. of de mogelijkheid bestaat, dat de ketens niet roteeren, doch slechts willekeurig georiënteerd zijn. (Met de assen natuurlijk verticaal).

De sprekers antwoorden hierop, dat: 1e. Ba-stearaat verkregen op andere wijze dan via den gespreiden toestand, nog niet door hen onderzocht is en dat 2e. een statistische verdeling der oriëntatie t.o.v. de lengteas ongetwijfeld mogelijk is; men kan nog niet uitmaken, welke onderstelling de juiste is.

De heer J. v. d. Hoeven vraagt, of de monomoleculaire laagjes steeds bij denzelfden druk aan het oppervlak ontnomen zijn of is deze gevarieerd bijv. van 10—40 dyne/cm? Aldus zou men kunnen zien of heroriëntatie al of niet plaats vindt. Is de temperatuur van de laagjes tijdens het doorzenden van den electronenbundel nauwkeurig bekend?

De sprekers zeggen, dat zij, behalve bij 15 dynes/cm, de films soms ook bij 30 dynes/cm (oliezuur als compressor) op de onderlaag opgebracht hebben. Verandering van de structuur is hierbij, althans voor de Ba-stearaatfilm, niet gevonden. Dit is

niet verwonderlijk, gezien de zeer geringe samen-drukbaarheid.

De temperatuur van het preparaat bij het maken van de electronenopnamen kan niet sterk afwijkend van de kamertemperatuur zijn geweest, zooals op te maken is uit het feit, dat stoffen met laag smelt-punt, bij bestraling gedurende korten tijd met elec-tronenstralen, niet smelten.

De heer Merckel vraagt of het mogelijk is, om van het preparaat op water in een dicht-gesmolten buisje een opname te maken.

De sprekers meenen, dat, rekening houdende met het zeer geringe doordringingsvermogen van elec-tronenstralen, dit vrijwel onuitvoerbaar is.

Dr. Voet wil weten of ook de z.g. even lagen zijn opgenomen, waarbij de carboxylgroepen naar buiten zijn gericht?

De sprekers zeggen, dat zij van structuren met de carboxylgroep naar buiten gekeerd (even aantal lagen) geen opnamen hebben gemaakt. Dergelijke preparaten zijn zeer moeilijk in drogen toestand te verkrijgen.

De heer Bredée vraagt of men den electronen-bundel spiegelend op de monomoleculaire laag laat vallen of loodrecht door de laag heen. Speelt in dit laatste geval de dikte van de onderlaag geen storen-de rol?

De sprekers antwoorden, dat de monomoleculaire laag loodrecht wordt doorstraald. Wanneer de onderlaag zeer dun is ($\pm 200 \text{ \AA}$) stoort deze het buigingsbeeld niet.

Dr. Addink vraagt of de invloed van de tem-peratuur op de oriëntatie der ketens reeds be-kend is.

De sprekers verwijzen naar hun antwoord aan Dr. de Boer.

Dr. H. Limburg wil weten, wat de invloed is van het niet-vlak zijn van de onderlaag, b.v. van de goudonderlaag, op de resultaten?

De sprekers zeggen, dat men in het geval van ni-trocellulose (verkregen door een druppel nitrocel-lulose oplossing in amylacetaat te spreiden op wa-ter) wel kan aannemen, dat het oppervlak van de onderlaag zeer glad is. Wat betreft de goudvliesjes (verkregen door etsen met kaliumcyanide-oplos-sing), hiervan kan men verwachten, dat ze niet zoo glad zijn. Evenwel zijn ook hier éénkristalldiagram-men van de monomoleculaire lagen verkregen, zoo-dat het blijkbaar met de ruwheid van het oppervlak nogal meevalt.

Dr. de Boer vraagt nog hoe groot in het twee-dimensionale geval de kristalletjes moeten zijn om scherpe ringen te geven en hoe groot ze (in verband met de doorsnede van den electronenbundel) maxi-maal in het geval van de polykristallijne filmen zijn.

De sprekers zeggen, dat het voor het optreden van scherpe ringen noodig zal zijn, dat de kristallen een diameter hebben van ± 50 maal den afstand tusschen twee moleculen, in dit geval dus $250 \text{ \AA}$. Daar de doorsnede van den electronenbundel ter plaatse van het preparaat ongeveer 0.25 mm is, kan de maximale diameter op $10^4 \text{ \AA}$ geschat worden.

BOEKAANKONDIGINGEN.

575—182.2(022)

M. Schoen, Problèmes d'asymétrie dans les processus biochimiques (Actualités scientifiques et industrielles 444). Hermann et Cie, Paris, 1936, 102 pp., $16 \times 25 \text{ cm}$, fr. 20.—.

Een zeer interessant en vlot geschreven overzicht van de problemen, welke de asymmetrie in de verschillende biologische processen brengt. De titels der vier deelen, waarin de stof behandeld wordt, geven den aard van den inhoud voldoende aan: I. Phénomènes d'asymétrie dans les processus de dégradation, II. Phénomènes d'asymétrie dans les processus de synthèse, III. Phénomènes d'asymétrie dans les processus d'immunité, IV. Le destin du carbone asymétrique. We kunnen dit boekje een ieder aanbevelen, daar het ook voor den niet-specialist een alleszins verteerbaren inhoud heeft, hetgeen waarlijk niet van alle deeltjes dezer serie gezegd kan worden!

J. Selman.

* * *

577.3:535(022)

Dr. Karl G. Zimmer, Strahlungen, Wesen, Erzeugung und Mechanismus der biologischen Wirkung. Georg Thieme Verlag, Leipzig, 1937, 72 pp., $14 \times 21 \text{ cm}$, kart. RM. 3.20.

Een aardig boekje, dat echter voor den chemicus van geen belang is. De aard en het ontstaan der verschillende soorten van straling worden slechts schematisch behandeld en de niet specifiek-chemische problemen, die ons kunnen interesseeren, worden in enkele pagina's afgedaan (het probleem der mitogenetische straling in welgeteld 3 pag., dat der z.g. aardstraling zelfs in 2 pag.).

J. Selman.

* * *

633.16 + 545.371:591.132.5(08)

F. Duspiva, Die Verwendung der Glaselektrode zur Bestimmung der H-Konzentration im Darmsaft der Kleider- und Wachsmottenlarven; D. Glick, The Quantitative Distribution of Ascorbic Acid in the Developing Barley Embryo. Compt. rend. Vol. 21, No. 11 en No. 13, H. Hagerup, Kopenhagen, 1936—'37, 50 resp. 40 Öre.

Ook deze beide werkjes zijn zonder algemeen belang. Het eerste beschrijft in 8 pag. een glaselectrode, die het werken met enkele cm^3 vloeistof mogelijk maakt (daar onder afsluiting van koolzuur gewerkt kan worden is deze ook te gebruiken in alkalisch milieu), het tweede in 6 pag. de verdeling van ascorbinezuur in de verschillende deelen van een gerstkiempje, van belang in verband met de rol, welke dat zuur in de plantenstofwisseling schijnt te spelen.

J. Selman.

* * *

693.9:691.6:691.32(022)

Dr. Ing. Polivka-Jaroslav, Le béton translucide, édité par les services de „Les-Etudes des Composés Siliceux”. Bruxelles, 1937, 119 pp., fr. 40.—.

„Le béton translucide” is gewapend beton, waarin glazen tegels zijn aangebracht, zoodat een voor licht doorlaatbare betonconstructie verkregen wordt.

Het boekje behandelt de mechanische eigenschappen van het daarvoor gebruikte glas, benevens proeven met en statische berekeningen van dergelijke constructies.

Chemische vraagstukken betreffende de samenstellende bouwstoffen worden niet behandeld.

Voor hen, die zich met het onderzoek van bouwstoffen bezighouden, bevat het werkje kostbare gegevens.

E. Roelofsen.

* * *

541.5 : 536.7(022)

Th. de Donder and P. van Rysselberghe, *Thermodynamic Theory of Affinity, a book of principles*. Stanford University Press, Stanford (California), 1936, 141 pp., \$ 3.—

Uitgaande van de eerste en tweede hoofdwet worden de verschillende thermodynamische betrekkingen en de evenwichtsvoorwaarden op een exacte manier afgeleid. Bij de behandeling wordt geen scheiding gemaakt tusschen systemen, in welke physische of chemische omzettingen al dan niet kunnen plaats vinden.

De affiniteit A ($A = - \sum \nu_i \mu_i$) blijkt een toestands-grootheid te zijn, die bij stabiele evenwichten nul wordt. Deze functie is in vele formules verwerkt.

De zuivere theorie wordt op gassen, oplossingen en galvanische cellen toegepast, waarbij helaas ook de begrippen „fugacity” en „activity” ingevoerd worden.

In het voorwoord wordt nog een vervolg op dit keurig verzorgde boekje aangekondigd, gewijd aan toepassingen en getalenvoorbeelden.

H. L. Kies.

* * *

5301 : 113(022)

A. S. Eddington, *Das Weltbild der Physik und ein Versuch seiner philosophischen Deutung*. F. Vieweg & Sohn, Braunschweig, 1931, 347 pp., 16 × 23 cm, geb.

Deze Duitse vertaling van het bekende boek van Eddington: „The Nature of the Physical World”, dateert van 1931; het oorspronkelijk boek werd reeds in 1928 geschreven. In het bijzonder bij de lezing van de hoofdstukken over de quantentheorie bemerkt men, dat onze voorstellingen zich sinds het ontstaan van dit boek verder hebben ontwikkeld.

Niettemin zijn de beschouwingen van Eddington ook nu nog zeer belangwekkend. Hij schrijft een duidelijke stijl, populair in de beste zin van het woord. Veel ruimte is gewijd aan astronomische vraagstukken; in het bijzonder ook in verband met de relativiteitstheorie.

Een uitvoerige bespreking schijnt overbodig, enerzijds wegens de algemene bekendheid van boek en schrijver, anderzijds wegens het feit, dat deze Duitse vertaling voor het merendeel der lezers van minder belang zal zijn. De oorspronkelijke uitgave vindt men besproken in Chem. Weekblad 27, 581 (1930).

J. A. A. Ketelaar.

* * *

66(075)

G. Dupont, *Cours de chimie industrielle*, Tome IV, Industries organiques. Gauthiers-Villars, Paris, 1937, 250 pp., 77 fig., 25 × 16 cm, ingen. fr. 60.—

De behandeling van de stof is in denzelfden geest als die in tome I en II, die door schrijver dezes reeds vroeger gunstig besproken werden. Ook dit deel bevat weer vele aardige apparaten- en bedrijfsschema's. Jammer, dat de statistische gegevens bijna alle hopeloos verouderd zijn (de meeste dateeren van 1924 en eerder). Het vierde deel omvat de hoofdstukken: I. Matières grasses et cires, II. Industries des glucides (waarbij ook zetmeel is behandeld), III. Industries dérivées du bois et de la cellulose, IV. Explosifs et gaz de combat. Vermoedelijk zal nog een vijfde deel verschijnen, daar b.v. de kleurstoffenindustrie nog niet behandeld is. Druk en uitvoering zijn, evenals bij de vorige deelen, goed. Een alphabetisch register is aanwezig.

F. W. Hisschemöller.

CHEMISCHE KRINGEN.

Chemische Kring Eindhoven, Den Bosch e.o. Op 24 Sept. j.l. sprak Dr. P. Clausing, leider van de Afd. Materiaalonderzoek der N.V. Philips' Gloeilampenfabrieken, over: *Roestvrij en tegen hitte bestendig staal*. Spreker behandelde eerst de vraag „wat is staal?” op grond van het Fe—C-diagram en de omzettingen, die het koolstof houdende γ -Fe-kristal bij afkoeling kan ondergaan. Hierna werden achtereenvolgens het Cr—Fe-, het Cr—Fe—C-, het Ni—Fe- en het Cr—Ni—Fe-diagram besproken. De belangrijkste structuurbestanddeelen, die in staal-soorten optreden, werden door lichtbeelden verduidelijkt. Met behulp van een permanente magneet werd gedemonstreerd, hoe een stuk austenietisch Ni-staal door „afschrikken” in vloeibare lucht martensietisch kan worden en hoe austenietisch Mn-staal door gloeien op ca. 500° C in den perlitischen toestand overgaat.

Vervolgens kwam de roest als zodanig ter sprake. Aansluitend bij de electrolytische theorie der corrosie werd een overzicht gegeven van de factoren, die het roesten van vloeistaal bepalen. Voor het geval van zout water werd nader ingegaan op den aard der roestproducten.

Tot het eigenlijke onderwerp van de voordracht komende, werden de werkingen besproken, die de verschillende legerings- en structuurbestanddeelen uitoefenen ten aanzien van de bestendigheid tegen corrosie. Het wel en niet passief zijn van een hooggelegeerd Cr-staal en een normaal vloeistaal werd hierbij gedemonstreerd.

De economisch belangrijkste verbeteringen, die de bestendigheid van staal tegen corrosie kan ondergaan, zijn te behalen op het gebied van de algemeene constructietoepassingen als bruggen- en scheepsbouw, enz. Met behulp van tabellen werd kort toegelicht, welke belangen hier op het spel staan en welke vooruitgang hier b.v. reeds door het Cu-staal bereikt is.

De voor den chemicus en ook voor tal van bedrijfstakken meer interessante, speciale roestvrije staalsoorten, waarvan het totale verbruik per jaar nu nog tot slechts ca. 1/1000 van de totale staalproductie beperkt is, kan men bij verruiming van het begrip „staal” onderscheiden in staalsoorten, bestendig tegen den invloed van het milieu en bestendig tegen verhitte, met dien verstande, dat sommige soorten, als tegelijkertijd aan beide voorwaarden voldoende, worden aanbevolen.

Typisch bestendig tegen de omgeving zijn de martensietische Cr-stalen, de ferrietische Cr-ijzers (b.v. in oxydeerende milieus) en vooral de austenietische Cr—Ni-stalen, waarvan een groot aantal variëteiten in den handel is. Met deze bestendigheid is het een delicate zaak en spreker wees op het gevaar van verkeerde interpretatie van bestendigheidstabellen bij de detailkeuze. Belangrijke afgeleide typen van het normale, als austenietisch staal het meest verspreide 18 % Cr—8 % Ni-staal zijn degenen, die met Cu of W en/of Mo gelegeerd zijn.

Het allerbelangrijkste zijn echter de typen, die Ti of Ta bevatten ter onderdrukking van de vooral bij laswerk zoo zeer gevreesde interkristallijne corrosie. Deze vorm van corrosie, die zich sterk onderscheidt van een gelijkmatige aantasting der kristalkorrels, berust op een afscheiding van Cr-carbiden aan de korrelgrenzen. De spreker liet zien, hoeveel mooi werk verricht is om helderheid in deze materie te verschaffen en welke maatregelen de staalfabrikant kan treffen om zijn staal a priori voor de mogelijkheid van een dergelijke corrosie te vrijwaren. Verschillende proefstukken toonden tot welk een eigenaardig materiaal het austenietisch Cr—Ni-staal door interkristallijne corrosie gedisintegreerd wordt.

Slechts kort werd stilgestaan bij het tegen zuur bestendige Si-staal om in aansluiting aan de speciale werking van het Si als legeringsbestanddeel over te stappen op de typische staalsoorten, die tegen verhitte bestand zijn. Deze soorten bevatten alle weer Cr als voornaamste legeringsbestanddeel en verder of Si, of Al, of Si en Al of geen ander element of Ni als tweede legeringsbestanddeel. De beide laatste typen hebben als ferrietische Cr-ijzers en austenietische Cr—Ni-stalen tot dusver wel de meeste toepassing gevonden. De karakteristieke verschillen tusschen deze typen werden kort aangegeven.

De spreker lichtte het laatste deel van zijn voordracht toe door een paar overzichten van de voornaamste bestendige staaltypen, in U.S.A. en in Europa in gebruik.

Op deze, levendig uitgesproken en door proeven, projectie en demonstratiemateriaal zeer goed gedocumenteerde, voordracht volgde een uitvoerige discussie.

* * *

Haagsche Chemische Kring. De eerste bijeenkomst van den cursus voor medewerkers van den gasdienst van den gemeentelijken luchtbeschermingsdienst zal gehouden worden Donderdag

4 November a.s., om 8 uur precies, in het gebouw van den Gemeentelijken Geneeskundigen Dienst, Waldeck-Pyrmontkade 3, alhier. De volgende bijeenkomsten zijn Dinsdag 16 November en daarna des Dinsdags om de veertien dagen.

Men kan zich nog als deelnemer opgeven bij den heer F. J. Kok, adj. dir. van de Gemeente-apotheek, Prinsestraat 57 's-Gravenhage.

* * *

Leidsche Chemische Kring. In de vergadering van 14 Oct. 1937 heeft Dr. J. M. Elgersma ('s-Gravenhage) gesproken over het belang van de chemie bij het octrooi.

* * *

Utrechtsche Chemische Kring. Op de vergadering van 14 October is besloten de contributie te handhaven op f 2.50. Ter vermijding van incassokosten verzoekt de secretaris-penningmeester, dit bedrag op girorekening 67906 ten name van Dr. H. J. Edelman te doen overschrijven.

Het programma van het seizoen luidt als volgt:

11 November, Lezing van Prof. Dr. Ernst Cohen.

9 December, Prof. Mark over „Neues aus der Chemie der synthetischen Hochpolymeren“.

10 Februari, Ir. H. Verkinderen over „Kleurenfotografie“.

10 Maart, Lezing van Prof. Dr. A. Noyons in het Laboratorium voor Physiologie.

7 April, spreker nog onbekend.

PERSONALIA, ENZ.

Aan de Universiteit te Leiden is bevorderd tot doctor in de wis- en natuurkunde, op proefschrift „Complexe verbindingen van boortrifluoride“, de heer L. J. Klinkenberg, geboren te 's-Gravenhage.

* * *

Aan de Universiteit te Leiden is bevorderd tot doctor in de wis- en natuurkunde, op proefschrift „Polarizability and cohesion energy“, de heer J. M. Stevels, geboren te Semarang.

* * *

Aan de Universiteit te Leiden zijn geslaagd voor het doctoraal-examen wis- en natuurkunde, hoofdvak pharmacie, de heeren K. Harmse, L. M. Kuyvenhoven, H. C. Nanning en R. J. Sanders.

* * *

Aan de Universiteit te Utrecht is geslaagd voor het doctoraal-examen wis- en natuurkunde, hoofdvak pharmacie, de dames W. L. H. Hoebens, H. van Rosendaal en G. B. Scharp en de heer G. Ufkes.

* * *

Dr. N. Evenhuis te Leeuwarden is benoemd tot scheikundige bij de Bataafsche Petroleum-Maatschappij.

* * *

Ir. H. J. Hellendoorn te Oegstgeest is benoemd tot tijdelijk plantkundige aan het Rijkslandbouwproefstation voor veevoeder-onderzoek te Wageningen.

* * *

Hoogeschool voor Gistingsbedrijven te Gent. Herdenking van het 50-jarig bestaan.

Dezer dagen is te Gent het halve eeuwfeest gevierd van de Hoogeschool voor Gistingsbedrijven te Gent en van de Société des Brasseurs pour l'Enseignement Professionnel. Voor deze herdenking hebben gedurende drie dagen tal van plechtigheden plaats gehad. De eerste dag begon met een academische zitting in de groote concertzaal van het Koninklijk Conservatorium, onder voorzitterschap van den Belgischen minister van openbaar onderwijs Hoste, waarbij het woord werd gevoerd door de heeren J. de Geest, voorzitter der Brouwersvereniging en Prof. P. Masquelier, directeur der Hoogeschool. Op uitnodiging van den laatsten werden vervolgens twee wetenschappelijke voordrachten gehouden, één in de Fransche taal door Prof. J. Raux, directeur van de Brouwerijschool der Universiteit te Nancy, en één in de Nederlandsche taal door Ir. Dr. E. Elion, directeur van het Laboratorium voor Gistings-techniek en Toegepaste Chemie in Den Haag. De zitting, welke twee uur duurde, werd gesloten door een rede door minister Hoste. Denzelfden dag had een groote lunch plaats in de zalen van den Franschen Schouwburg, waarbij eenige honderden personen aanzaten, terwijl des avonds een toepasselijke revue

werd opgevoerd: „em.... brassant cinquante ans“, welke veel succes had.

Den volgende dag vond, na een bezichtiging der stad, een ontvangst ten stadhuije plaats en des avonds een groot officieel banquet in den Franschen schouwburg, waarbij tal van autoriteiten wederom aanzaten. De feesten werden tenslotte beëindigd door een boottocht in de omgeving van Gent.

Ter gelegenheid van deze herdenkingsfeesten heeft de Hoogeschool voor Gistingsbedrijven te Gent enkele buitenlanders tot professor honoris causa aan deze hoogeschool benoemd, n.l. Prof. Dr. J. Raux te Nancy, Prof. Dr. H. Lüers te München, Prof. Satava te Praag, Ir. Dr. E. Elion te Den Haag, Dr. D. W. Kent Jones te Dover, F. P. Siebel te Chicago en Niels Nielsen te Kopenhagen.

De Hoogeschool voor Gistingsbedrijven te Gent heeft voorts nog een gedenkboek het licht doen zien, waarin tal van specialisten op dit gebied een bijdrage hebben geleverd. Uit ons land bevat dit fraai uitgevoerde werk een bijdrage van Ir. Dr. E. Elion, getiteld: Un demi siècle de production industrielle de levure pure en brasserie. De Brouwersvereniging heeft eveneens een mooi gedenkboek uitgegeven, geïllustreerd met photo's, waarin de geschiedenis dezer vereniging en van de Hoogeschool voor Gistingsbedrijven wordt beschreven. Beide boeken zullen zeer spoedig verkrijgbaar zijn.

TER BESPREKING ONTVANGEN BOEKEN.

(aanvragen te richten tot de redactie).

- G. Kramer, Mikroanalytische Nachweise anorganischer Ionen. Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H., Leipzig, 1937, 35 pp., 48 microfotogr., RM. 5.60.
- L. J. Harris, Vitamins in theory and practice. At the University Press, Cambridge, 1937, 242 pp., 66 fig., 8/6, 2nd. ed.
- R. E. Burk, H. E. Thompson, A. J. Weith and I. Williams, Polymerisation and its applications in the field of rubber, synthetic resins and petroleum. Reinhold Publ. Co., New-York, 1937, 312 pp., geb. \$ 7.50.
- Agenda pour verrerie, céramique, émaillerie, cimenterie, 1937. Éditions „Ceremver“, Bruxelles, 1937, ongev. 225 pp.
- Technical Publications of the International Tin Research and Development Council, den Haag, 1937; gratis:
- H. J. Taffs, The preparation of tin alloys for microscopic examination, 9 pp.
- R. Kerr and D. J. Macnaughtan, The production of black anodic coatings on tin and tin alloys, 7 pp.
- C. J. Jackson, G. R. Howatt and T. P. Hoar, Discoloration and corrosion in canned cream, 10 pp.
- W. Guertler and M. Pirani, The systems tin-germanium and tin-beryllium, 23 pp.
- P. J. Haringhuizen and D. A. Was, Research on thin layers of tin and other metals, III. The interaction between metals and lubricating oils, 10 pp.
- D. J. Macnaughtan, W. H. Tait and S. Baier, The tinning of steel strip by electrodeposition I. Electrodeposition and polishing of thin coatings of tin on steel, 20 pp.
- D. J. Macnaughtan and J. C. Prytherch, *ibid.* II. The effect of deformation on the protective value of hot-dipped and electrodeposited tin coatings on steel, 16 pp.
- R. E. Leyman, The effect of cold-work and annealing on the hardness of some tin-antimony, tin-antimony-copper, and tin-antimony-silver alloys, 18 pp.
- D. Hanson and W. T. Pell-Walpole, The determination of cadmium in tin-rich alloys, 6 pp.
- A. W. Hotherhall and W. N. Bradshaw, The electrodeposition of tin from acid sulphate solutions, 16 pp.
- W. Kuhl, Der Elektro-Kraftbetrieb in der Zellstoff- u. Papier-industrie. Günter-Staib Verlag, Biberach an der Riss, 1936.
- Statistical Yearbook 1937 of the Intern. Tin Res. and Developm. Council, den Haag, 1937, 206 pp., 6s.
- Angewandte Chemie 10 Juli 1937, nummer verschenen ter gelegenheid van het 50-jarig bestaan van de Verein Deutscher Chemiker, 80 pp. Verlag Chemie, Berlin (52 afl. per jaar; RM. 38.—).

CORRESPONDENTIE, ENZ.

Literatuur over het reinigen van plaat- en boekwerken. Een onzer lezers noemt de volgende publicaties:

The Cleaning and Restoration of Museum exhibits, published by His Majesty's Stationary Office, London, 1926.

Therapeutica Graphica ou l'art de collectionner, de conserver et de restaurer les dessins, les manuscrits, les estampes et les livres, par F. C. Lonchamp (Paris, Librairie des Bibliophiles, 1930). Die Konservierung von Altertumsfunden (Teile II & III) von Friedrich Rathgen (Berlin, Walter de Gruyter, 1924).

Verdere inlichtingen op dit gebied worden verstrekt door het British Museum (The Laboratory), Bloomsbury, London, W. C. 1

* * *

Men wordt *dringend* verzocht de handschriften *geheel persklaar* te zenden, zoodat in de drukproeven alleen *zelfouten* verbeterd behoeven te worden.

Sommige schrijvers verzuimen blijkbaar hun handschriften, ook indien deze getypt zijn, nog eens door te lezen en brengen dan in de drukproeven allerlei *veranderingen* aan, die zij reeds in het handschrift behoorden verbeterd te hebben. Dergelijke veranderingen zullen den schrijvers in 't vervolg als *extra-correctie* in rekening worden gebracht.

* * *

Nieuwe boeken. Hoewel de Redactie geregeld uit tijdschriften en bibliographieën de titels van nieuwe boeken verzamelt en ter recensie aanvraagt (indien de uitgevers hen niet uit eigen beweging inzenden), kan toch menig belangrijk boek aan haar aandacht ontsnappen. Medewerking van belangstellenden, door opgave van titels van nieuwe boeken, onder vermelding van de uitgevers, zal zeer op prijs worden gesteld.

VRAAG EN AANBOD.

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

Ter overneming gevraagd:

Een refractometer.
Een trappensnaarschijf met koppelstuk voor roerder.
Een eenvoudige microscoop.
Nelson, Petroleum refinery engineering.
Walker, Lewis and McAdams, Principles of chem. eng.
Badger and McCabe, Elem. of chem. eng.
Ellis, The chem. of petroleum deriv.
Nederl. Pharmacopee, ed. V, 1926, met suppl. 1934.
Commentaar op de Nederl. Pharm., 4 dln., 1927—1931.
Pinkhof en v. d. Wielen, Pharmacotherap. Vademecum, 7e dr., 1934.

Ter overneming aangeboden:

Waeser—Lunge, Handb. d. Schwefelsäurefabr., 3 dln., ingen., 1930 Lab.-inr. voor gevorderde beginnel. (glasw., chemic.).
R. Courant und D. Hilbert, Meth. der mathem. Physik, Bnd. I, 1924.
J. Rice, Relativity, 1923.
A. Schoenflies, Theorie der Kristallstruktur, 1923.
M. Planck, Thermodynamik, 1921.
M. Planck, Einf. i. d. allgem. Mechanik, 1921.
F. W. Aston, Isotopes, 1922.
R. Lorenz, Raumerfüllung und Ionenbeweglichkeit, 1922.
Zeiss-micr., 3 obj. (olieimmersie), 3 oc.

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

Economische Berichten

Nadere inlichtingen verstrekt het Bureau van de Vereeniging van de Nederlandsche Chemische Industrie, Laan Copes van Cattenburch 16, te den Haag ¹⁾.

Ceylon.

Verlenging van den termijn van geldigheid der Britsche preferentiele rechten. Met ingang van 1 Augustus j.l. waren voor den tijd van vier maanden preferentiele rechten voor Engeland in Ceylon vastgesteld. Ingevolge een besluit van den Staatsraad is de termijn van geldigheid dezer rechten, welke op vier maanden was gesteld, thans voor onbepaalde tijd verlengd.

¹⁾ De met * gemerkte berichten zijn ontleend aan gegevens, verstrekt door den Economischen Voorlichtingsdienst van het Departement van Economische Zaken.

Fransche bezittingen.

Cognossemten voor Madagascar en Indochina. Voor de opstelling van de cognossemten, betrekking hebbende op verzendingen naar Madagascar en Indochina, dienen de volgende aanwijzingen in acht te worden genomen:

1. nauwkeurige omschrijving over den aard der artikelen in de Fransche taal, zoo mogelijk onder gebruikmaking van de nomenclatuur, voorkomende in 'het Fransche invoertarief;
2. nauwkeurige aangifte van de merken en nummers van elk pakket apart;
3. nauwkeurige aangifte van de waarde der artikelen in Fransche francs.

Iran.

*Contingenteering 1937/1938!** Onlangs werd een lijst gepubliceerd van de contingenten, welke gedurende 1937/38 (22 Juni 1937—21 Juni 1938) in Iran ten invoer worden toegelaten. Een opgave van de ten invoer verboden artikelen is daaraan toegevoegd. In afwijking van het vorige jaar is het contingent van de Sovjet-Unie in het algemeen contingent opgenomen. Contingenten van Regeeringsmonopolie zijn thans eveneens vermeld.

Japan.

*Invoerbeperkingen.** Hieronder volgt een lijst van goederen, welke in Japan aan een invoerbeperking of invoerverbod zijn onderworpen: oliën, vetten en was, azijnzuur, zuringzuur, natriumbicarbonaat, natriumchloraat, melkzuur, natriumperoxyde, natriumsilicaat, natriumjodide, bariumchloride, aluin, ferro-cyaannatrium, ammoniumcarbonaat en ammoniumbicarbonaat, reduceermiddelen, aromatische chemicaliën, natuurlijke en kunstmatige indigo, Berlijnsch blauw, zink, bariumsulfaat, lithopoon.

Mexico.

Verhooging rechten op oliën en vetten. Met ingang van 15 September j.l. zijn de invoerrechten op diverse oliën en vetten als volgt verhoogd:

dierlijke oliën in tankwagen of tankschip van 20 centavos per kg netto op 35 centavos;
gehydrogeneerde dierlijke vetten van 25 centavos per kg bruto op 12 centavos;
copra van 5 centavos per kg bruto op 12 centavos;
sesamzaad van 10 centavos per kg bruto op 15 centavos;
katoenzaad van 3 centavos per kg bruto op 7 centavos;
grondnoten van 4 centavos per kg bruto op 8 centavos;
katoenolie in tankwagen of tankschip van 20 centavos per kg netto op 35 centavos;
sesamolie in tankwagen of tankschip van 20 centavos per kg netto op 35 centavos;
lijnolie in tankwagen of tankschip van 20 centavos per kg netto op 35 centavos;
plantaardige oliën, niet speciaal genoemd, in tankwagen of tankschip van 20 centavos per kg netto op 35 centavos;
plantaardige vetten, niet speciaal genoemd, waarvan het gewicht, de onmiddellijke verpakking inbegrepen, 50 kg overtreft, van 25 centavos per kg bruto op 40 centavos;
ruwe cocosvetten, waarvan het gewicht, de onmiddellijke verpakking inbegrepen, 50 kg overtreft, van 15 centavos per kg bruto op 35 centavos;
ruwe palmvetten, waarvan het gewicht, de onmiddellijke verpakking inbegrepen, 50 kg overtreft, van 15 centavos per kg bruto op 35 centavos;
gehydrogeneerde plantaardige vetten van 25 centavos per kg bruto op 40 centavos.

Panama.

Nieuwe tariefwet. Bij het Bureau der Vereeniging van de Nederlandsche Chemische Industrie, Laan Copes van Cattenburch 16, te den Haag, ligt voor belanghebbenden ter inzage de lijst, vermeldende de nieuwe invoerrechten, welke op 1 September j.l. in werking zijn getreden.

Zuid-Slavië.

Reorganisatie van het Instituut ter Bevordering van den buitenlandschen Handel. Kortgeleden is het Instituut voor den buitenlandschen Handel in Zuid-Slavië gereorganiseerd en heeft thans een werkwijze overeenkomstig die van het Bureau voor den buitenlandschen Handel in Hongarije.

Bovendien heeft het de bevoegdheid verkregen om handelsverdragen met het buitenland af te sluiten. Van officieele zijde werd medegedeeld, dat deze reorganisatie geen verscherping van de buitenlandsche handelspolitiek insluit.