

Zoolang de voorraad strekt, gelden de volgende verlaagde prijzen: de complete reeks van 1920 tot en met 1936 kost thans f 125.—, 10 deelen te zamen f 90.—, 5 deelen f 50.—, 1 deel f 12.—.

Plaatsing in werkverschaffing door bemiddeling der Commissie voor tewerkstelling en crisisfonds.

Voor werkloze chemici, die over eenige jaren ervaring na hun laatste examen beschikken en die in moeilijke financiële omstandigheden verkeerden, worden werkobjecten van technische strekking gezocht. Over organisatie en voorwaarden zie men de Chem. Weekbladen van 21 Maart en 24 October 1936, blz. 179 en 631.

De toelagen, aan dergelijk werk verbonden, afhankelijk ook van de plaats der tewerkstelling, bedragen maximaal f 1700 voor gehuwden en maximaal f 1300 voor ongehuwden.

Aan Vereenigingen en industrieën die in het algemeen bereid zouden zijn een chemicus onder nader te omschrijven voorwaarden te laten werken, wordt verzocht zich aan de Commissie T. en C. bekend te maken, terwijl ook werkloze chemici, afgestuurd aan Universiteit of Hoogeschool, die meenen voor deze plaatsingen in aanmerking te komen, zich persoonlijk of schriftelijk kunnen aanmelden bij het Bureau van genoemde Commissie, gevestigd Willem Witsenplein 6, Den Haag. Spreekuur der Commissie: iederen Donderdag van 1.30 tot 3 uur n.m.

„Ramsay Memorial Fellowship”.

Hun, die in aanmerking wenschen te komen voor de toekenning van een toelage van £ 300.— voor uitzending naar Engeland om daar in eenig laboratorium gedurende den cursus 1937/1938 oorspronkelijke chemische onderzoekingen uit te voeren, wordt verzocht zich vóór 1 Maart 1937 aan te melden bij Prof. Dr. Ernst Cohen, van 't Hoff-Laboratorium te Utrecht, Sterrenbosch 19.

De Candidaat voor het „Fellowship” moet zijn Nederlandsch onderdaan, den graad van doctor of doctorandus (met chemie als hoofdvak bij het doctoraal examen) in de Wis- en Natuurkunde aan een Nederlandsche Universiteit of Hoogeschool, dan wel den titel van scheikundig ingenieur hebben behaald, of anders, ten genoegen van de Commissie voor Advies van het „Fellowship”, aantoonen, dat hij de bekwaamheid bezit, noodig om in aanmerking te komen.

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

Lak- en verf fabriek vraagt een scheikundig ingenieur of doctor in de scheikunde. Zie verder de adv. in No. 4.

* * *

Rubberfabriek hier te lande vraagt technoloog, zoo mogelijk met eenige fabriekspraktijk. Zie verder de adv. in No. 5.

* * *

Gevraagd een chemicus voor het nemen van eenige kristallisatieproeven. Zie verder de adv. in No. 5.

* * *

Gevraagd een scheik. ingenieur, bekend met octrooizaken (bij voorkeur met eenige jaren praktijk op octroobureau). Zie verder de adv. in No. 6.

* * *

Sollicitanten naar de betrekking van directeur der gemeentegasfabriek en waterleiding te Zutphen wordt medegedeeld, dat geen bezoeken worden ontvangen dan na oproeping.

Gevraagde betrekkingen*) (plaatsing gratis voor leden).

No. 276. Dr. in de scheik., bacterioloog, 36 jaar, oud-ass. R. Univ., 4 jaar praktijk petroleumindustrie (tropen), 4 jaar praktijk pharm. industrie, ervaring corrosie, onderzoek levensmiddelen, watercontrole (drink- en bedrijfswater), alg. commercieele en industriele ervaring, vlot spreker en goed stylist, leidende functies bekleed hebbende, bekend met Spaansch, zoekt betrekking hier, in het buitenland of in de tropen.

No. 336. Dr. Ir., anorg. en phys. chemicus, met langdurige wetenschappelijke en technische ervaring als laboratorium- en bedrijfs-

**) 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.

leider, kennis van administratie en organisatie en veelzijdig onderlegd, zoekt passende betrekking in binnen- of buitenland.

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. 426. Scheik. ing. (Delft), 28 jaar, ook werktuigkundig goed onderlegd (massafabricage), ervaring in gasfabr., radio-lampen fabricage, zoekt betrekking.

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

VOLONTAIRSPLAATSEN DOOR BEMIDDELING DER COMMISSIE VOOR TEWERKSTELLING EN CRISISFONDS.

De Commissie voor Tewerkstelling en Crisisfonds, Willem Witsenplein 6, den Haag (spreekuur: iederen Donderdag van 1.30 tot 3 uur) maakt afstudeerende chemici opmerkzaam op de gelegenheid tot overleg met haar voor het vinden van een volontairsplaats in werk op door hen gewenscht gebied.

Verscheidene laboratoria hebben zich reeds bereid verklaard een of meer volontairsplaatsen beschikbaar te stellen, vele anderen zullen dit vermoedelijk doen, wanneer de Commissie daarom ten behoeve van een werklozen chemicus zou verzoeken. Zoo noodig kan de Commissie in de door volontairs gemaakte onkosten bijdragen of zelfs een bescheiden tegemoetkoming in levensonderhoud geven.

In totaal waren in December onder de auspiciën der Commissie werkzaam 26 personen, van welke 17 in hoogeschoollaboratoria, 9 in praktijk- of fabriekslaboratoria.

A. Microbiologisch Laboratorium der Landbouwhoogeschool te Wageningen; directeur Prof. Dr. Jan Smit; Onderwerp: in overleg te kiezen. Aanmelding bij Prof. Dr. Jan Smit en bij de Commissie T. en C.

B. Anorg.-chem. lab. der Universiteit, Hugo de Grootstraat 27, Leiden. Directeur: Prof. Dr. A. E. van Arkel. Onderwerp: algemeene problemen der ionentheorie, speciaal niet-waterige oplossingen. Afdeling Dr. W. P. Jorissen; onderwerpen: explosieve reacties, autoxydatie, geïnduceerde oxydatie, uitdoovende atmosferen voor vlammen. Schriftelijke aanmelding bij Prof. van Arkel, resp. Dr. Jorissen en bij de Commissie T. & C.

E. Histologisch lab. der Gemeentelijke Universiteit van Amsterdam, Sarphatistraat 108, Directeur: Prof. Dr. G. C. Heringa. Onderwerp: gedrag van kleurstoffen aan weefseloppervlakken en grensvlakken. Schriftelijke aanmelding bij Prof. Heringa en bij de Commissie T. & C.

Voor de plaatsen J, K, L, P en Q zie blz. 74.

V. Lab. voor fysische chemie en colloidchemie der Landbouwhoogeschool, Heerenstr. 16, Wageningen, Dir.: Dr. H. J. C. Tendeloo. Onderwerp in overleg met den practisant te kiezen. hetzij algemeen fysisch- of colloid-chemisch of op het gebied der bodem-colloïden. Schriftelijke aanmelding bij Dr. Tendeloo en bij de Commissie T. & C.

W. Keuringsdienst van Waren te Zutphen. Onderwerp, verband houdend met het onderzoek van levensmiddelen (één of twee volontairsplaatsen). Schriftelijke aanmelding bij den Directeur van den Keuringsdienst of bij de Commissie T. & C.

X. Instituut voor Tropische Hygiëne, Mauritskade 57, Amsterdam. Onderzoek naar de samenstelling van de koolhydraten der kapselbacteriën. Aanmelding bij Prof. Dr. E. P. Snijders of bij de Commissie T. & C.

IJ. Keuringsdienst van Waren. Keizersgracht 732, Amsterdam. Directeur: Dr. A. van Raalte. Onderwerp: in overleg met den practisant te kiezen op het gebied der biochemie of levensmiddelenchemie. Schriftelijke aanmelding bij Ir. J. Straub, Keizersgracht 732, Amsterdam-C.

Z. Keuringsdienst van Waren, Utrecht, Rijnkade 2. Onderwerp, verband houdend met de dagelijksche onderzoekingen, in overleg met den directeur vast te stellen. (Aanmelding bij den directeur of bij de Commissie T. en C.).

Aan leiders van laboratoria, die plaatsen voor practicanten beschikbaar hebben, wordt verzocht dit aan de Commissie te melden onder inzending van een bericht ter opneming in deze rubriek.

548.73 : 541.6

CHEMISCHE SAMENSTELLING EN KRISTAL-
STRUCTUUR, INZONDERHEID BIJ
INTERMETALLISCHE VERBINDINGEN *)

door
J. M. BIJVOET.

Wat de verbinding der atomen in kristallen betreft, kan men hoofdzakelijk onderscheiden de homopolaire, de heteropolaire en de metallische binding.

De *homopolaire binding* is werkzaam o.a. tusschen de atomen in organische kristallen, in welke het molecuul-verband in den kristallijnen toestand bewaard blijft. Tusschen de moleculen werken de zwakkere Van der Waals-krachten. Beide soorten bindingen heeft de golfmechanica nader beschreven; maar de directe opmeting der atoom-configuraties met Röntgenstralen heeft — afgezien van tal van details in individuele, gevallen — weinig méér gebracht dan de bevestiging der ruimtelijke ligging der atomen, zooals de organische chemie die, op grond der gerichte koolstofbindingen, had weten vast te stellen.

Geheel anders bij de *heteropolaire verbindingen*. Reeds dadelijk bracht de structuurbepaling van steenzout het opgeven van het molecuul-begrip in het NaCl-kristal. Pos. en neg. ionen liggen gestapeld, de Na-ionen omringd door — zes — chloor-ionen, de Cl-ionen door Na-ionen. De bouw is duidelijk, wanneer men bedenkt, dat door de Coulomb-aantrekking elk ion zich met zooveel mogelijk tegengesteld geladen ionen zal trachten te omringen. Dit „zooveel mogelijk” is een ruimtelijke questie: De relatieve grootten der ionen bepalen de omringings-getallen, dus het structuurtype, en daarmee de kristaleigenschappen.

Aan één meer ingewikkeld voorbeeld, al is dit velen Uwer ongetwijfeld bekend ¹⁾, moge nog even gedemonstreerd worden, hoe verbluffend eenvoudig dit inéénpassen der ionen vaak voert van chemische samenstelling tot kristalstructuur. Men denke zich in een bak de losse bollen, die de ionen voorstellen, welke een bepaalde glimmer (phlogopiet) blijkens chemische analyse bevat: $\text{KH}_2\text{Mg}_3\text{Si}_3\text{AlO}_{12}$; tot welke groepeerings zullen deze zich samenvoegen? Van essentieel gewicht daarbij is de lading der ionen en hun grootte. Uit honderden onderzochte verbindingen heeft de Röntgen-analyse deze ion-grootten (ionstralen) voor de verschillende elementen bepaald: denk onze bolletjes op schaal (b.v. 10^8 maal vergroot), waarbij alleen het naakte proton zóó klein is, dat het niet kan worden weergegeven. Vóór alles zal elk proton zéér dicht in de electronensfeer van een O^{--} -ion indringen, er zich mede verenigend tot een OH^{--} -ion. Te groepeeren, ingevolge de coulomb-krachten, zijn dus

$1 \text{ K}^+, 3 \text{ Mg}^{++}, 3 \text{ Si}^{++++}, 1 \text{ Al}^{+++}, 10 \text{ O}^{--}, 2 \text{ OH}^{--}$
met stralen groot
 $> 1.3 \quad 0.8 \quad 0.4 \quad 0.5 \quad 1.3 \quad 1.3 \text{ \AA}$

De kleine hooggeladen Si- en Al-ionen zullen zich, vóór de grooter lagen geladene, omringen met de tweewaardig negatieve O-ionen. Ruimtelijk kunnen er niet meer dan vier O-ionen om zulk een kation (SiO_4 -tetraëder), en dit maximum aantal zal zich willen vormen. Echter, blijkens de samenstelling zijn slechts 10 O^{--} op 4 (Si, Al) beschikbaar: Toch kan elk Si of Al zich met 4 O^{--} omringen, mits dan de verschillende O-tetraëders hoekpunten gemeenschappelijk krijgen: Een O gebonden aan 2 Si-atomen is bij elk dier Si-atomen slechts voor $\frac{1}{2}$ te tellen. De samenstelling $\text{Si}_4\text{O}_{10} = \text{SiO}_2\frac{1}{2}$ kan uit tetraëders opgebouwd worden, door elk Si één O geheel toe te kennen, 3 O-atomen voor de helft. Dit geeft SiO_4 -tetraëders, die ieder in drie hoekpunten samenhangen met een naburigen, *vlakken* van samenhangende SiO_4 -tetraëders vormend van samenstelling Si_2O_5 . De plaatsen voor OH, Mg en K wijzen zich vervolgens van zelf: OH voegt zich in het vlak der tetraëdertoppen en maakt dit tot een dichtgepakt O-vlak; Mg kan deze dichtgepakte O-vlakken aan elkander kitten, geheel als het dit doet in de MgO -structuur; K past tenslotte in de groote gaten der tetraëder-grondvlakken ²⁾. Van de chemische samenstelling komen wij op deze wijze eenduidig tot de structuur. Hieruit kan men de glimmer-eigenschappen (b.v. de blad-splijting) direct aflezen. En daärenboven doet de structuur ons concluderen: Geen glimmer met een samenstelling, die uit de beschouwde verkregen wordt door b.v. H door K te vervangen. Zoiets lijkt chemisch op 't eerste gezicht onschuldig, is daarentegen *kristalchemisch* volkomen uitgesloten. Wél daarentegen ziet men de mogelijkheid van een glimmer, die van de besproken samenstelling verschilt door gedeeltelijke substituties als $2 \text{ Mg} \rightarrow \text{Fe}^{+++} \text{ Li}$, of ook $3 \text{ Mg} \rightarrow 2 \text{ Fe}^{+++}$, al lijken deze substituties volgens oudere begrippen minder op „isomorfe” vervangingen; vroeger lette men daarbij te sterk op lading en chemisch karakter, te weinig op de grootte der elkaar vervangende atomen (wat wel niet anders kon, daar immers eerst de Röntgen-analyse deze ion-grootten vaststelde).

Overgaande tot de *intermetallische binding*, wil ik U eerst een frappant voorbeeld geven, dat toont hoezeer hier andere wetten moeten gelden dan bij de ionen-verbindingen, waar atoom-verhouding in aantal en grootte het structuurtype bepaalt ³⁾. In hetzelfde patroon kristalliseeren $\beta\text{-Mn}$, Ag_3Al en Cu_5Si . De overeenkomst in Röntgenogram toont dit onomstootelijk (Fig. 1). De verhouding der aantallen ongelijksoortige atomen blijkt hier dus van geen invloed voor het structuurtype. Men zou willen concluderen, dat het structuurtype kan gelden voor atomen van ongeveer gelijke grootte, waarbij het van geen belang is, hoeveel atomen van de eene soort, hoeveel van de andere aan den opbouw meedoen. Hierin wordt men versterkt, 1e doordat de atoomgrootten werkelijk voor Ag en Al, voor Cu en

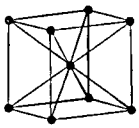
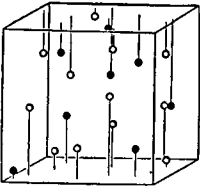
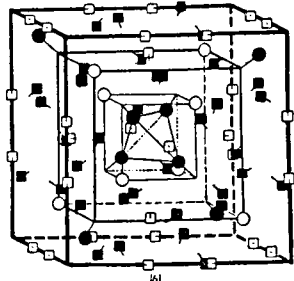
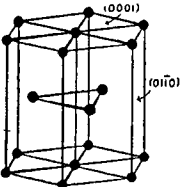
*) Lezing op de 79ste Algemeene Vergadering van de Nederlandsche Chemische Vereeniging op Dinsdag 29 December 1936 te Amsterdam.

¹⁾ Men vindt dit uitvoerig besproken: Chem. Weekblad 31, 740 (1934).

²⁾ Dit alles kan men vervolgen in de fig. 4 en 5 l.c.

³⁾ Als bekend, is in niet-coördinatie-structuren ook de polariseerbaarheid der ionen van grooten invloed.

Tabel I.
Overzicht der Hume-Rothery-verbindingen.

Electron/atoom-verhouding	3/2		21/13	7/4
Structuurtype	Gecenterd kubisch 	β -Mn-structuur 	γ -structuur 	dicht gestapeld hexagonaal 
Verbindingen	CuBe CuZn AgMg AgZn AgCd AuZn AuCd Cu ₃ Al Cu ₃ Ga Cu ₅ Sn CoAl NiAl FeAl	Ag ₃ Al Au ₃ Al Cu ₅ Si CoZn ₃	Cu ₅ Zn ₈ Cu ₅ Cd ₈ Cu ₉ Al ₄ Cu ₉ Ga ₄ Cu ₉ In ₄ Cu ₃₁ Si ₈ Cu ₃₁ Sn ₈ Fe ₅ Zn ₂₁ Co ₅ Zn ₂₁ Ni ₅ Zn ₂₁ Rh ₅ Zn ₂₁ Pd ₅ Zn ₂₁ Pt ₅ Zn ₂₁ Ni ₅ Cd ₂₁ Na ₃₁ Pb ₈ Ag ₅ Zn ₈ Au ₅ Zn ₈ Ag ₅ Hg ₈	CuZn ₃ CuCd ₃ Cu ₃ Sn Cu ₃ Ge Cu ₃ Si AgZn ₃ AgCd ₃ Ag ₃ Sn Ag ₅ Al ₃ Au ₅ Al ₃ AuZn ₃ AuCd ₃ Au ₃ Sn

Si niet veel verschillen, 2e doordat Röntgen-analytisch blijkt, dat de ongelijksoortige atomen hier niet in ligging ieder tot bepaalde punten van het rooster zijn beperkt, doch over deze punten in willekeurige opeenvolging verspreid liggen. Onbegrijpelijk is echter waarom, wanneer een bepaald Al-atoom, omringd door Ag-atomen, ook vervangen mag worden door een Ag-atoom bij behoud der samenstelling (door tegengestelde substitutie op een andere plaats), dit in het geheel niet meer mag onder verandering van samenstelling: De structuur blijkt n.l. bij Ag₃Al nauw gebonden aan de atoomverbinding 3 Ag op 1 Al. Voorts blijft geheel raadselachtig, waarom voor dit structuurtype 3 op 1 de atoomverhouding is voor de Ag-Al verbinding, daarentegen 5 op 1 voor de Cu-Si verbinding. Waaraan heeft men hier te denken („valenties” o.d.) ter verklaring van het optreden dezer verbindingen?

In 1926 heeft Hume-Rothery den regel opgemerkt, dat het bestaan van dit structuurtype gebonden zou zijn aan de verhouding 3:2 voor het aantal valentie-electronen tot het aantal atomen: Ag₃Al: 3 + 3 valentie-electronen op 4 atomen; Cu₅Si 5 + 4 op 6). Een dergelijke karakteristieke verhouding wordt dan in een aantal analoge reeksen gevonden, waarin weer, bij weinig uiteenloopen-

de atoom-grootten der componenten, een structuurtype bepaald blijkt door een voor die structuur karakteristieke verhoudingsgetal electronen/atomen.

Hume-Rothery-verbindingen zijn gekarakteriseerd door een bepaalde verhouding van valentie-electronen tot atomen.

In tabel I vindt men deze reeksen getabelleerd ⁴⁾. Behalve de genoemde „ β -Mn structuur”, een ingewikkelde kubische structuur met 20 atomen per cel, vindt men er de gecenterd kubische, o.a. bij CuZn, Cu₃Al, Cu₅Sn, CoAl, allen met eenzelfde verhouding, en wel weer $\frac{3}{2}$, van electronen tot atomen. Bij de zeer karakteristieke γ -structuur, kubisch met 52 atomen per cel, ziet men de representanten Cu₅Zn₈, Cu₉Al₄, Cu₃₁Sn₈, Co₅Zn₂₁ ⁵⁾ en Na₃₁Pb₈! Al dezen uiteenlopenden samenstellingen blijkt hetzelfde verhoudingsgetal electronen: atomen toe te komen, n.l. $\frac{21}{13}$ (immers voor de genoemde verbindingen resp.: (5 + 8.2) : 13; (9 + 4.3) : 13; (31 + 8.4) : 39; (0 + 21.2) : 26; (31 + 8.4) : 39). Tenslotte de z.g. ϵ -phase, de dichtgepakte hexagonale stapeling, bij samenstellingen CuZn₃, Cu₃Sn, Ag₅Al₃ met electron/atoom-verhouding groot $\frac{7}{4}$.

Fig. 2 moge tusschengelascht worden om in her-

⁴⁾ Ontleend aan: W. Hume-Rothery, The Structure of Metals and Alloys (The Institute of Metals, London, 1936). Aan dit interessante boekje — dat géén theorie geeft, waarvoor men noot 6 raadplege — zijn vele der in den tekst vermelde feiten ontnomen.

⁵⁾ In deze verbindingen tellen men, dat de overgangselementen (met niet geheel gevulde 18-schaal) géén electronen afstaan. Vreemd is dit niet, daar de electronen-configuratie in het vrije atoom toch kan afwijken (in details) van die in een metallisch milieu; hiervoor bestaan directe aanwijzingen.

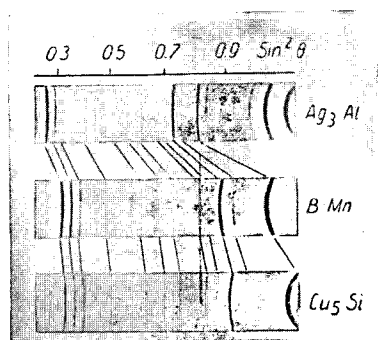


Fig. 1. Röntgenogrammen van Ag_3Al , $\beta\text{-Mn}$ en Cu_5Si (A. Westgren, Z. angew. Chem. 45, 33 (1932)).

Men ziet de overeenstemming wat de intensiteiten der overeenkomstige (boven door lijnen verbonden) reflecties betreft: dit bewijst de gelijkheid der celvullingen, wat de ligging der atomen in de cel betreft. (De cel-ribben zijn voor de drie stoffen, vanzelfsprekend, niet even groot, wat de afbuigingshoeken der overeenkomstige reflecties doet verschillen).

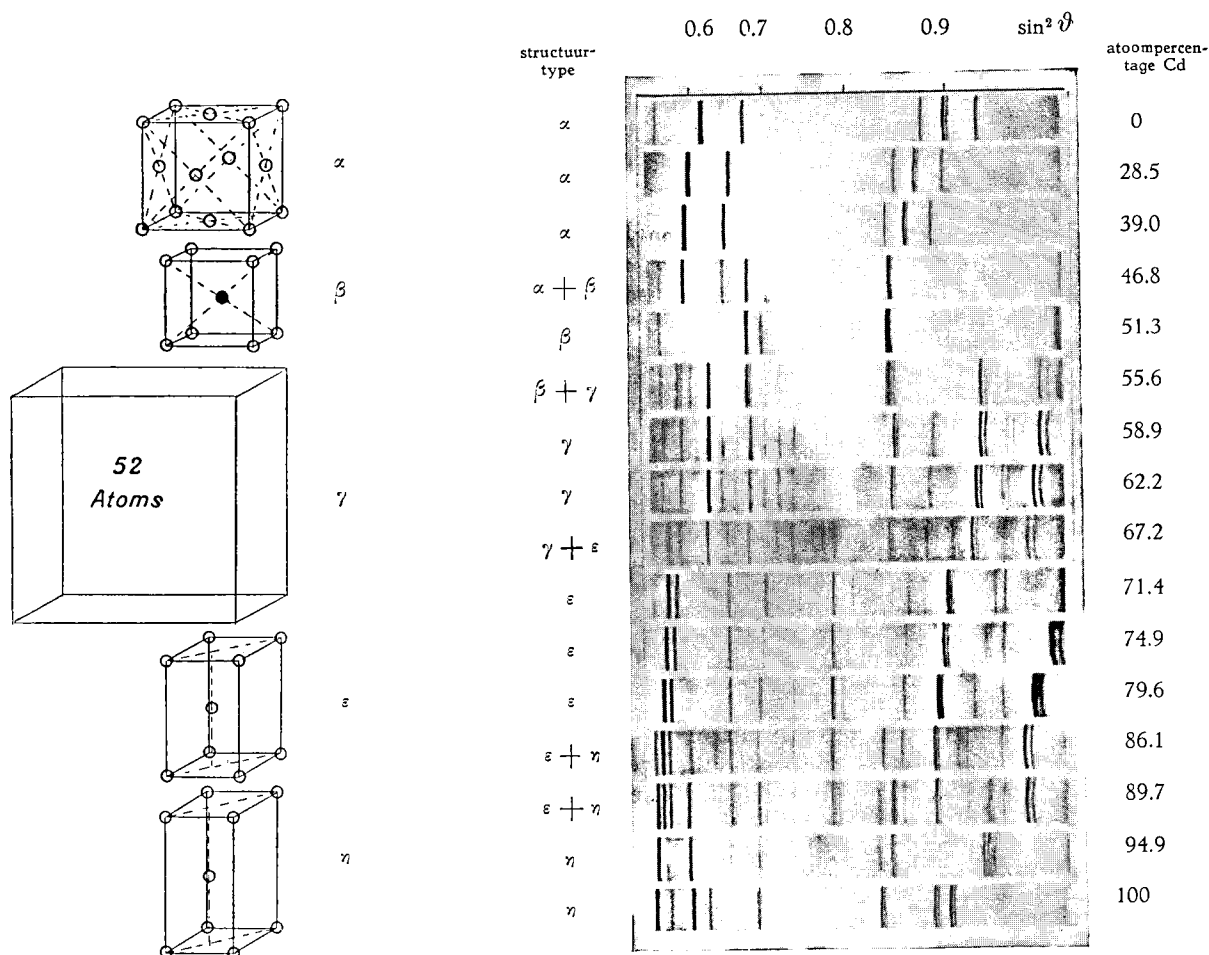
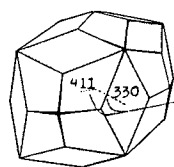
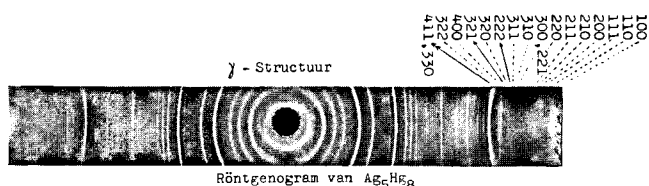


Fig. 2. Rechts: Röntgenogrammen bij verschillende samenstellingen in het stelsel Ag—Cd. Bij elk diagram zijn de atoom-samenstelling (rechts) en de optredende phase(n) (links, aangeduid door α , β , $\alpha + \beta$ e.d.) aangegeven.

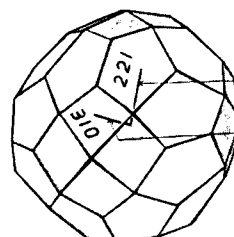
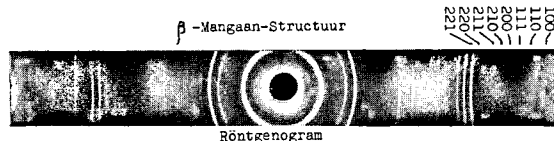
Links: De structuren dier opvolgende fasen. (A. Westgren en G. Phragmén, Metallwirtsch. 7, 700 (1928)). Achtereenvolgens treden op: de zijvlakken gecenterde kubische structuur, waarin het zilver kristalliseert en dat, blijkens de diagrammen, tot 40% cadmium kan opnemen; de gecenterde kubische β -phase, homogeen in een nauw gebied bij de samenstelling AgCd (50%); de kubische γ -structuur om Ag_5Cd_3 (61.5%); de hexagonale ϵ -structuur van AgCd_3 (75%); de η -structuur van het cadmium (zeer veel op de ϵ -structuur gelijkend doch van andere assenverhouding).



Zone gevormd door {330} en {411}.

leggering	Overzicht	existentiegebieden der γ-structuren.	form.v. Hume-Rothery	n ₁ en n ₂ geven
Cu-Zn	1,58	1,66	Cu ₅ Zn ₈	de electron-verhouding
Cu-Cd	1,60	1,67	Cu ₅ Cd ₈	aan aan de grenzen
Cu-Sn	1,67	1,67	Cu ₃₁ Sn ₈	van het γ-gebied.
Cu-Al	1,63	1,77	Cu ₅ Al ₄	
Ag-Zn	1,58	1,63	Ag ₅ Zn ₈	
Ag-Cd	1,59	1,63	Ag ₅ Cd ₈	
Ni-Zn	1,52	1,76 (?)	Ni ₅ Zn ₂₁	
theor. n _{bol}	1,54	n _{polyeder}	1,73	

Fig. 13. Röntgenogram, omgrenzende Brillouin-zone en electronen-inhoud der γ-structuur. Verklaring in tekst.

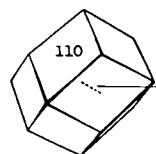


Zone gevormd door {221} en {310}

Inhoud zone (ingeschreven bol)	$\frac{4}{3}\pi\left(\frac{1\sqrt{2}}{2}\right)^3$	
Aantal electronen		
per 1 cc. kristal	$2 \times \frac{4}{3}\pi\left(\frac{1\sqrt{2}}{2}\right)^3$	
per kristalcel	$2 \times \frac{4}{3}\pi\left(\frac{1\sqrt{2}}{2}\right)^3 = 28,3$	
per atoom	$\frac{28,3}{20} = 1,41$	

Fig. 14. Als fig. 13 doch voor het β-Mn type.

Gecenterde kubus.

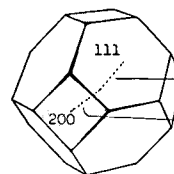


Zone gevormd door {110}.

EXISTENTIEGEBIED	n	n geeft aan de electron-verhouding aan den ondergrens van het existentiegebied.
CuZn	1,48	
Cu ₅ Sn	1,49	
Cu ₃ Al	1,48	
AuZn	1,48	
AuCd	1,49	
AgCd	1,50	
Cu ₅ Si	1,49	
theoretisch n _{ingeschr.bol}	1,48	

Fig. 15. Als fig. 13 doch voor het gecenterd kubische type.

Oplosbaarheid van een hoogerwaardig element in een éénwaardig van kubisch dichte stapeling.



Zone gevormd door {111} en {200}.

Inhoud zone (ingeschreven bol)	$\frac{4}{3}\pi\left(\frac{1\sqrt{2}}{2}\right)^3$	
Aantal electronen		
per cc. kristal	$2 \times \frac{4}{3}\pi\left(\frac{1\sqrt{2}}{2}\right)^3$	
per kristalcel	$2 \times \frac{4}{3}\pi\left(\frac{1\sqrt{2}}{2}\right)^3 = 5,45$	
per atoom	$\frac{5,45}{4} = 1,36$	

Fig. 18. Als fig. 13 doch voor dichtgepakte kubische structuur. Afleiding der oplosbaarheids grenzen uit fig. 17.

innering te brengen hoe in een binair metaalsysteem Röntgenanalytisch de opvolgende homogene en heterogene gebieden met hunne begrenzingslijnen worden vastgesteld. In een homogeen gebied verschuiven, naar men ziet, de interferentielijnen met de samenstelling van plaats (zelfde kristalstructuur, veranderende netparameter); in een heterogeen gebied daarentegen verkrijgt men de twee (standvastige) diagrammen der coëxisterende fasen in verschuivende onderlinge intensiteitsverhouding. De grenzen der homogene gebieden, d. z. de samenstellingen der coëxisterende fasen, verkrijgt men door in het homogeen gebied de afhankelijkheid van samenstelling en netparameter vast te stellen en vervolgens door extrapolatie daarvan de samenstelling te bepalen behorend bij de waarde van den netparameter in het heterogene gebied.

Plaats men de phasendiagrammen van de stelsels Cu-Zn en Cu-Sn naast elkaar (fig. 3), dan blijken

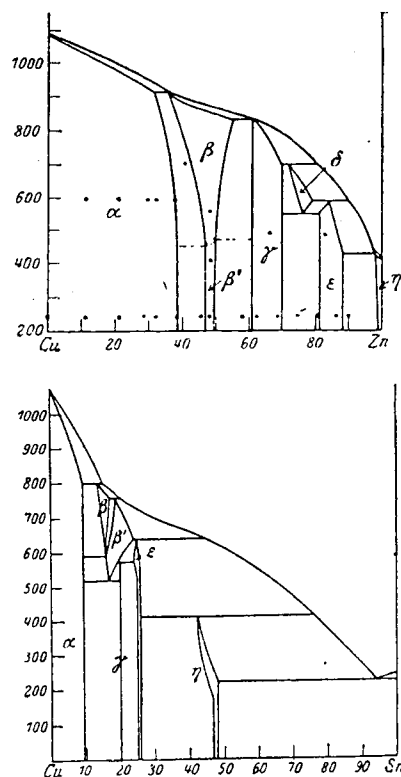


Fig. 3. T-x diagrammen van de stelsels Cu-Zn en Cu-Sn. De in het eerste stelsel optredende structuren (β , γ en ϵ -fasen) vindt men in het tweede terug en wel bij atoomsamenstellingen, die overeenkomen met *gelijke* waarden der verhouding aantal elektronen/aantal atomen.

de messing- resp. brons-verbindingen in samenstelling *identiek*, mits men onder samenstelling niet de gewone atoomverbinding verstaat, doch de verhouding der aantallen valentie-electronen tot atomen:

Cu	CuZn	Cu ₅ Zn ₈	CuZn ₃	Zn
Cu	Cu ₅ Si	Cu ₃₁ Si ₈	Cu ₃ Si	Si
atoomverhouding		zie formules		
electron/atoom verhouding				
3 : 2		21 : 13	7 : 4	
β		γ	ϵ	fasen

Uit technisch oogpunt wordt dit van groot belang, wanneer men bedenkt, dat het structuurtype, bij deze

verbindingen bepaald door de verhouding der aantallen valentie-electronen/atomen, op zijn beurt de kristaleigenschappen — hardheid, geleidbaarheid e. d. — bepaalt. De γ -structuur b.v. is hard en bros, ongeschikt voor bewerking, γ -messing technisch onbruikbaar. Nog grootter wordt het gebied der legeringen, dat door deze beschouwingen omvat wordt, doordat ook in ternaire legeringen typische γ -structuren gevonden zijn, wéér bij de 21 : 13 verhouding voor totaal aantal valentie-electronen tot totaal aantal atomen; waarbij dus de verhouding der drie atomen nog variabel is: den legeringen, verkregen door menging van Cu-Zn en Cu-Al legeringen van de (samenstelling der) γ -structuur, komt weer de γ -structuur toe.

Bernal heeft deze verbindingen „electron-compounds” genoemd. Men zou ze willen verklaren door de 84 valentie-electronen, welke op de 52 atomen per elementair-cel voorkomen, daarin een bepaalde configuratie toe te denken. Langs zulk een weg is echter geenerlei resultaat bereikt.

Bedenkend, enerzijds hoe onbevredigend het was, dat, in tegenstelling tot de chemie der heteropolare en homopolare verbindingen, aan die der metallische verbindingen *elk* theoretisch inzicht ontbrak; anderzijds, hoe groot het technisch belang is betrokken bij een voorzien ook hier van den samenhang tusschen samenstelling en kristaleigenschappen, wil ik Uw aandacht thans vragen voor een verklaring der Hume-Rothery-verbindingen, welke door Jones in 1934 gegeven is⁶⁾. In een ionenverbinding gaat een valentie-electron van een electropositief atoom over op een electronegatief en kan dus één ion worden toegewezen; in de homopolare verbindingen vormen telkens twee bindingselectronen den band tusschen twee atomen, behoort een valentie-electron dus twee atomen toe. In de metalen vormen de valentie-electronen een „electronen-gas” om het rooster der ionen (ruwe benadering!), waarbij elk electron aan het rooster in zijn geheel moet worden toegewezen. De behandeling van dit electronengas gaat op quanten-theoretischen grondslag, waarbij, om tot een verklaring der Hume-Rothery-verbindingen te komen, nergens een hypothese ad hoc ingevoerd behoeft te worden, doch slechts bestaande voorstellingen gecombineerd worden. Van de golf-mechanische gedragsregels der electronen, welke gebruikt worden, zal ik U telkens uit de chemie sprekende bewijzen kunnen aanhalen.

Wij stellen eerst deze vraag: Waarom kan niet, onder behoud der γ -structuur, in Zu_5Cu_8 een Cu-atoom door een Zn-atoom vervangen worden, de electronen concentratie dus verhoogd worden? Denk daartoe aan het rooster der ionen de Valentie-electronen successievelijk toegevoegd: als resultaat wordt gevonden, naar wij zullen nagaan, dat nadat per cel ruim 80 electronen zijn ingebracht, de energie voor het volgend electron met een grooten sprong ongunstiger wordt. Dat gelijkt dus op hetgeen er

⁶⁾ H. Jones, Proc. Roy. Soc. (London) A 144, 225; 147, 396 (1934). Men vindt deze theorie verder uiteengezet in: N. F. Mott and H. Jones, The theory of the Properties of Metals and Alloys, Oxford Clarendon Press, 1936, Chap. V. H. Fröhlich, Elektronentheorie der Metalle. Julius Springer, Berlin, 1936, Anhang 8.

Het best bestudeere men eerst de in noot 9 gegeven literatuur.

gebeurt, wanneer om een atoomkern de electronen achtereenvolgens worden ingevangen: de eerste twee worden in de K-schaal gebonden, de volgende kunnen daarin dan geen plaats meer vinden en worden in de L-schaal ondergebracht met een sprongsgewijze verminderde bindingsenergie. Vraag is te vinden wáár de discontinuïteit ligt bij het toevoegen der electronen aan de γ -structuren.

Vooraf gaan wij het gedrag na van de vrije metaalelectronen in het eenvoudiger geval, dat de potentiaal in het metaal *constant* gedacht wordt. — Daarna wordt dan onderzocht welken invloed op de energie der electronen de periodieke wisseling der potentiaal in het werkelijk kristalrooster heeft. Vanzelfsprekend treden de gezochte energiesprongen, welke van het atoomrooster afhangen, eerst op in deze tweede phase der berekening. — Van deze electronen ontwerpen wij de snelheidsfiguur, welke analoog is aan de bekende Maxwell'sche verdeling der moleculen in een snelheidsruimte (fig. 4a).

De verschillende energietoestanden voor een electron van het vrije electronengas liggen een eindigen afstand uitéén.

Te bedenken is dan allereerst, dat ook de *translatiebeweging* der electronen (evenals die van elk ander deeltje, molecuul of atoom) *gequantiseerd* is, dat opvolgende energie-waarden dus een eindig — uiterst klein — bedrag uitéénliggen. Men kan zelfs zeggen, dat er geen chemie zou bestaan, indien de translatie *niet* gequantiseerd was tegenover de gequantiseerde trillingen en rotaties. Immers, dan zou bij een dissociatie, b.v. $H_2 \rightarrow 2H$, het aantal verschijningsvormen rechts, door het grooter aantal translatievrijheidsgraden, oneindig malen grooter zijn dan links. Daar een systeem bij evenwicht dien toestand aanneemt, waarin (bij const. energie en volume) zijn aantal verschijningsvormen (entropie)

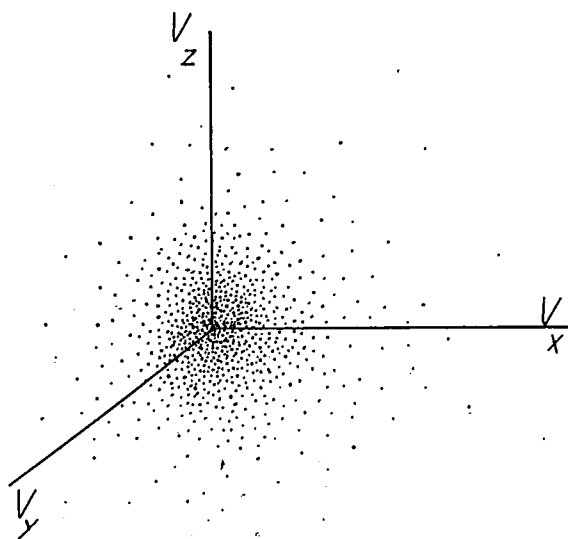


Fig. 4a. Maxwell'sche snelheidsverdeling.

zoo groot mogelijk is, zouden dan alle verbindingen totaal gedissocieerd zijn!

Wij komen dus voor de mogelijke toestanden der electronen tot fig. 4b met eindige hokjes, i.p.v. fig. 4a.

Ook wat de *verspreiding* der electronen over deze toestanden betreft, is er iets onverwachts, een afwijking van de verdelingswet (Boltzmann) zooals die men voor de moleculen kent. Men zou volgens deze laatste verwachten, dat bij lage temperatuur alle electronen terugvallen in den toestand van

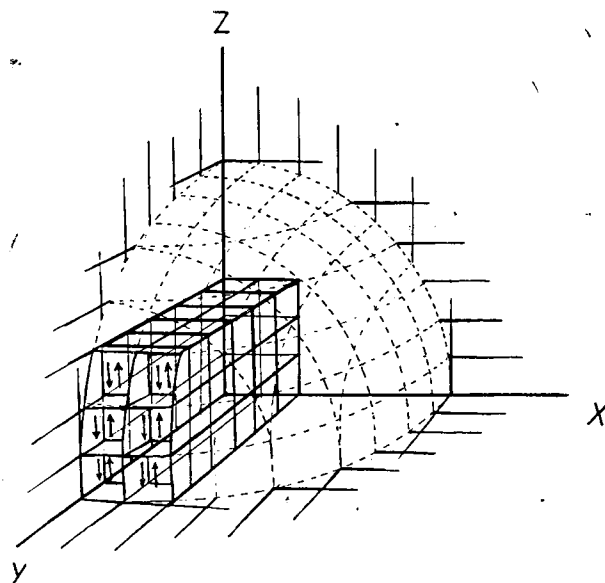


Fig. 4b. Snelheidsfiguur met eindige hokjes (discrete snelheidstoestanden)

Fermi-verdeling voor de electronen in het metaal: 2 electronen per hokje tot bepaald energie-oppervlak, waarbuiten praktisch géén.

laagste energie (snelheid nul) en bij hoge temperatuur uitzwermen naar hoger energie. Dat echter de electronen een andere statistiek gehoorzamen, is ieder bekend uit den atoombouw. Daar zijn ook verschillende discrete energietoestanden mogelijk, die der K, L, M, enz. schaal. Geenszins vallen nu bij lage temp. b.v. alle 10 electronen van een Ne-atoom in

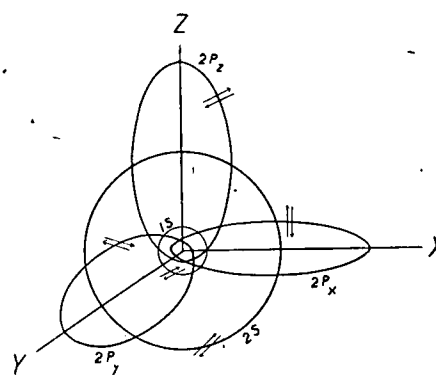


Fig. 5. Schematische voorstelling der vulling van K en L schaal in het atoom.

de K-schaal terug: Hierin, evenals in elk andere geheel bepaalde „baan”, is slechts plaats voor *twee* electronen, die er zich ook onder alle normale omstandigheden in bevinden.

Het Pauli-principe eischt algemeen, dat niet meerdere electronen in precies denzelfden quantentoestand voorkomen. Dat er daarbij in de K-schaal twee, en niet één, electronen komen, hangt samen met de

electronenspin, voor welke twee instellingsmogelijkheden openstaan⁷⁾. — Opnieuw kunnen wij opmerken, dat, nu zonder Pauli-principe, géén chemie zou bestaan: Kleurloos vielen alle electronen terug in de baan vlak om de kern, afzonderlijke „valentie“-electronen, op wier spel de dagelijksche chemie berust, zouden er uit zijn. Voorts, mèt Pauli-principe maar zonder spin zou de chemie er geheel anders uitzien, alreeds doordat de enkelvoudige bezetting der banen de perioden uit het periodiek systeem half zoo lang zou maken —.

Echter ook blijvend bij de metalen, is er een bekend feit, dat er direct op wijst, dat hier geen Boltzmann'sche snelheidsverdeling onder de electronen kan gelden: Zwermden n.l. de electronen, vanuit den toestand met energie nul bij $T = 0$ naar hooger T gaande uit naar hooger energie, op de wijze door Boltzmann gegeven, dan zouden de electronen evenveel tot de soortelijke warmte moeten bijdragen als de ionen (Aequipartitie-wet). De atoomwarmte van zilver b.v. zou dus moeten bevatten naast de 6 cal./graad ($6R/2$) voor het ion (Wet van Kopp) nogmaals 6 cal voor het vrije electron; dit is in volkomen strijd met de ervaring, die practisch géén bijdrage tot de s.w. voor de electronen bij gewone temperaturen doet vinden, en het vormde een bekende moeilijkheid in de vóór-quantum electronentheorie der metalen.

Het Pauli-principe eischt ook voor de snelheidshokjes uit fig. 4b een hoogstens dubbele bezetting; volgens de statistiek die hiermede rekening houdt (Fermi) zijn dan de hokjes vól (dubbel) bezet in een gebied om den oorsprong en daarbuiten (practisch) onbezet.

Een uitzwermen naar hooger T . vanuit deze nulpuntsverdeling doet zich onder normale omstandigheden practisch niet gevoelen; de scherpe grens tusschen bezet en onbezet gebied zou eerst aanmerkelijk vervagen bij temperaturen van duizenden graden.

Hier moge, voor deze ontwikkeling van het gedrag van vrije electronen verder vervolgd wordt, een perspectief ingelascht worden over den weg, dien wij voor de afleiding der Hume Rothery-regels nog te volgen hebben; daaruit blijkt, dat wij met fig. 4b reeds een heel eind gevorderd zijn en voorts wát nog moet worden toegevoegd:

Een electron, met snelheid v is te representeeren door een golf met golflengte $\lambda = h/mv$.

U weet allen, dat kristallen Röntgengolven verstrooien; de beroemde ontdekking van Von Laue uit 1912. Ook dat in 1927 Davisson en Germer de niet minder verrassende ontdekking deden, dat een bundel electronen op geheel analoge wijze door een kristal afgebogen wordt als een Röntgen-

bundel: Wat hun voortplanting betreft kan den electronen een golf worden toegewezen, welke uitbreiding de verspreiding der electronen geeft. Het theoretisch afgeleide en in de diffractie-proeven bevestigde verband tusschen snelheid v van het electron en zijn golflengte λ luidt

$$\lambda = h/mv$$

(h constante van Planck, m massa van het electron).

Wij weten uit de diffractie-voorwaarden der Röntgenanalyse de bij elkaar behorende golflengten en richtingen der straling, welke een kristal reflecteert; deze teruggeworpen golven (of, voor electronen, vertaald: snelheden) blijken in het kristal dus niet voor te kunnen komen: Om deze kritische energie-waarden ligt een energie-hiaat voor de electronen in het metaal; deze verboden energiestrooken zijn breeder naarmate de bijbehorende reflectie sterker is. Een experiment uit een ietwat ander gebied, dat onze deze voor de metaal-electronen verboden energiegebieden doet zien, wordt nog op blz. 101 aangevoerd.

Wat ons nog te doen staat, blijkt derhalve tweeledig:

A. Aangeven in fig. 4b, wáár de punten liggen, die — in richting en grootte — electronen-snelheden aangeven, die door het kristal krachtig gereflecteerd worden. Hierbij is dus de invloed van het kristalrooster op den toestand der electronen in het spel. De ligging dezer punten kan direct aan de Röntgenanalyse ontnomen worden; zij liggen op bepaalde polyedervlakken, die gemakkelijk precies op hun plaats in fig. 4b ingeteekend kunnen worden.

B. Aangegeven moet nog worden quantitatief hoe groot de elementair-hokjes uit fig. 4b zijn. (Dit dus wéér een questie, nog onafhankelijk van het, de vrije beweging der electronen „storend“ kristalveld). *Weet men n.l. in de snelheidsfiguur en deze grootte en de ligging der vlakken, waar de energie een sprong vertoont, dan kan men bepalen, hoeveel hokjes zich bevinden binnen deze discontinuïteitsvlakken.* Met twee vermenigvuldigd (spin-factor) geeft dit het aantal electronen, dat ingevoegd kan worden vóór de energie sprongsgewijze toeneemt.

Stellen wij nu eerst de grootte der hokjes in fig. 4b vast. Daar $\lambda = h/mv$ of

$$1/\lambda = mv/h \quad (1)$$

kunnen wij i.p.v. v even goed $1/\lambda$ in de richting der betrokken snelheid uitzetten, wat alleen de schaal in de figuur verandert⁹⁾.

De grootte der hokjes uit fig. 4b volgt uit de voorwaarde, dat de projecties der golflengte op de as-richtingen rationeele gedeelten der kanten van het kristalstuk moeten zijn — of scherper, uit de vaagheidsrelatie $\Delta p \Delta q = h$, toegepast op de translatiebeweging.

Stel n.l. dat wij een blok metaal beschouwen van

⁷⁾ Dat vervolgens acht electronen in de L-schaal plaats vinden, wordt veroorzaakt door de viertallige differentiatie dezer 2-quantige banen (fig. 5).

⁸⁾ Moleculen zoowel als electronen hebben, naar wij boven opmerkten, de eindigheid van hun snelheidshokje gemeen. Doordat het Pauli-verbod voor electronen van kracht is, maar niet voor moleculen, verschilt echter de statistische wet, welke voor elk van beide soorten deeltjes de vulling der snelheidsruimte beschrijft.

⁹⁾ Zoo eenvoudig is de zaak alleen gesteld, zoolang het storend potentiaalveld nog wordt weggedacht; mèt dit veld is het zelfs noodzakelijk in onze voorstelling v door $1/\lambda$ te vervangen. Aan een discontinuïteitsvlak vertoont n.l. het gedrag van v , in tegenstelling tot dat van $1/\lambda$, complicaties. Voor al deze vragen, zie A. Sommerfeld en H. Bethe, Electronentheorie der Metalle, in Handb. der Physik, Bd. XXIV 12, §§ 8—14.

$1 \times 1 \times 1$ cm. (Deze speciale afmetingen vallen weg uit het eindresultaat). Beschouw gemakshalve eerst de electronen met snelheid in de X-richting. Opdat de electronen-golven bij de afmeting van ons blokje „passen” zal

λ beperkt zijn tot de discrete waarden

$$1 \quad \frac{1}{2} \quad \frac{1}{3} \quad \frac{1}{4} \quad \text{cm.}$$

$1/\lambda$ dienovereenkomstig tot

$$1 \quad 2 \quad 3 \quad 4 \quad \text{recipr. cm.}$$

De gezochte ribben van het hokje uit fig. 4b zijn derhalve¹⁰⁾ voor onze cm^3 metaal groot 1 (uitgedrukt in cm^{-1}), wanneer wij daarin $1/\lambda$ i.p.v. ν uitzetten (fig. 6).

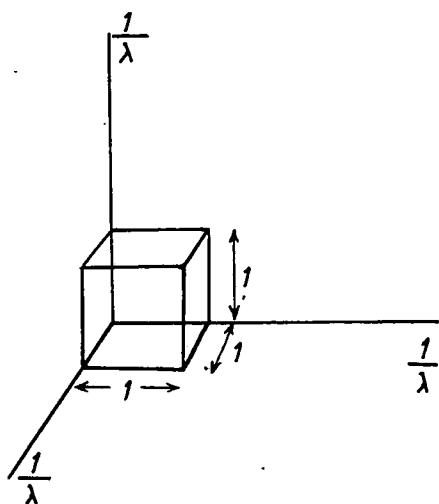


Fig. 6. $1/\lambda$ ruimte: hokje groot $(1 \text{ cm}^{-1})^3$ bij metaalkubus van 1 cm^3 .

Welke stralen worden nu door het potentiaal-veld in het kristal geweerd? Ga na welke stralen door, zeg een kubusvlak, teruggekaatst worden. Vat eerst de stralen in 't oog welke normaal invallen op het kubusvlak $\perp$ X-as. Opdat reflectie optreedt moet $2d = \lambda$ ¹¹⁾.

Dit bepaalt dus — opvallende stralen naar rechts gericht gedacht — het punt A in fig. 7a, waarvoor $OA = 1/\lambda = \frac{1}{2} \cdot 1/d_{200}$. (Is dus d van de orde 10^{-8} cm, dan is OA van de orde 10^8 cm^{-1} en liggen er — verg. fig. 6 — iets als 10^8 cellen op den afstand OA van fig. 7). Overgaande tot stralen, die in een scheeve richting, onder een glanshoek ϑ , op het kubusvlak invallen, wordt de voor reflectie daarbij behorende waarde van $1/\lambda$ weer gevonden uit de reflectie-voorwaarde van Bragg, nu in haar bekende algemeene vorm

$$2 d_{100} \sin \vartheta = \lambda \quad (2)$$

Uit fig. 7a blijkt, dat aan dit verband tusschen ϑ en λ alle punten B voldoen van het vlak door $A \perp$ X-as. Immers, in $\triangle OAB$ geldt

¹⁰⁾ I. p. v. deze overweging is de volgende afleiding streng overtuigend: Voor de grootte van het translatie-phase hokje $\triangle p \triangle q$ geldt (Chem. Weekblad 28, 26 (1931)) $\triangle p_x \triangle p_y \triangle p_z \triangle q_x \triangle q_y \triangle q_z = h^3$. Met $V = 1$ wordt dit $\triangle p_x \triangle p_y \triangle p_z = h^3$. Volgens verg. (1) boven is $\triangle 1/\lambda = 1/h \triangle p$, derhalve $\triangle (1/\lambda)_x \triangle (1/\lambda)_y \triangle (1/\lambda)_z = 1$, wat overeen komt met het in den tekst verkregen resultaat.

¹¹⁾ Immers, stralen gereflecteerd door het volgend netvlak doorlopen een weg, welke den weg d heen en nogmaals weer langer is. Dit wegverschil $2d$ moet voor gunstige terugkaatsing een geheel aantal (zeg voorloopig één) golflengten bedragen.

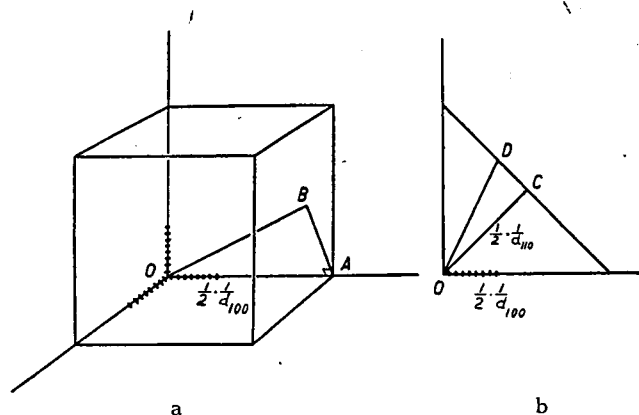


Fig. 7. In de $1/\lambda$ ruimte worden de punten geconstrueerd, die de golven aangeven, die door het kristal gereflecteerd worden: a) tegen het (100) vlak, b) tegen (101). (schaal van fig. b half zoo groot als van fig. a)

$$OA = OB \sin \vartheta \quad \text{of}$$

$$\frac{1}{2} \cdot 1/d_{100} = 1/\lambda \sin \vartheta,$$

wat identiek is met (2).

In de $1/\lambda$ figuur worden dus de golven, welke door het kristal gereflecteerd worden, aangegeven door de punten van het vlak, dat $\parallel$ het beschouwde reflectievlak loopt en is aangebracht op een afstand van den oorsprong groot de reciproque netvlakafstand.

Volkomen analoog gaat deze afleiding, in fig. 7a voor kubus-reflectie gegeven, voor elk ander netvlak, waarbij de gegeven conclusie woordelijk behouden blijft. — Dit moge nog eenmaal worden uitgeschreven, b.v. voor de reflectie tegen het

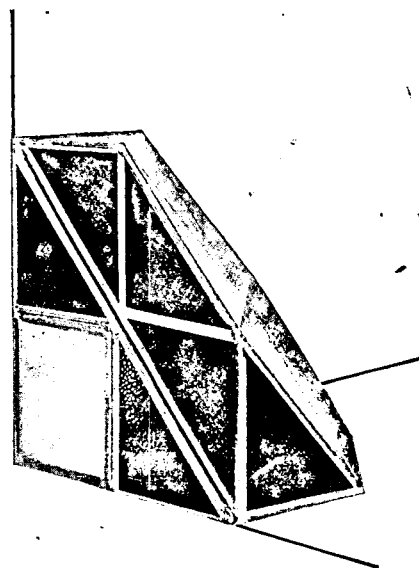


Fig. 8a.

rhombendodetraedervlak (101): Bij loodrecht inval op dit vlak is de reflectie-voorwaarde $2d_{101} = \lambda$. Dit bepaalt in fig. 7b het punt C, waarbij OC loodrecht staat op het vlak (101) en groot is $1/2d_{101} (= \sqrt{2} \cdot OA)$, aangezien $d_{101} = d_{100}/\sqrt{2}$. Bij glanshoek ϑ moet $2d_{101} \sin \vartheta = \lambda$. Uit $\triangle ODC$ (fig. 7b), recht in C, volgt dat hieraan voldaan wordt door alle punten D in het vlak door $C \perp OC$ gebracht —.

De Bragg'sche reflectie-voorwaarde leert dus, dat de stralen, die tegen hkl vlakken van het kristal teruggekaatst worden, voorgesteld worden in de $1/\lambda$

figuur door de punten op een oppervlak van den kristallografischen vorm $\{h, k, l\}$, welke vlakken op afstand $1/2 \cdot 1/d_{hkl}$ van den oorsprong liggen.

Het ruimtemodel uit fig. 8a en b toont een verder aantal der opvolgende zônes, waarin de $1/\lambda$ -ruimte verdeeld wordt. De punten dezer scheidingsvlakken

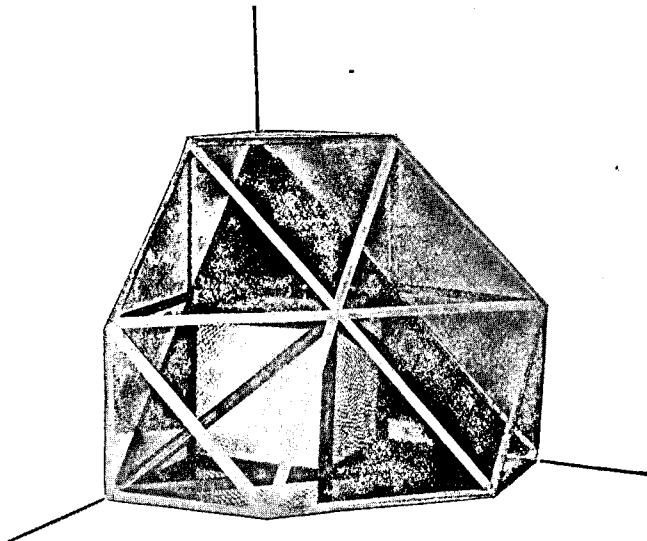


Fig. 8b. Brillouin-zônes.

a en b: voor kubisch rooster (één octant), gezien in twee verschillende richtingen. Men ziet de eerste kubus-zône $\{100\}$ (wit), de rhombendodekaederzône $\{110\}$, buitenbegrenzing $\{111\}$ en $\{200\}$.

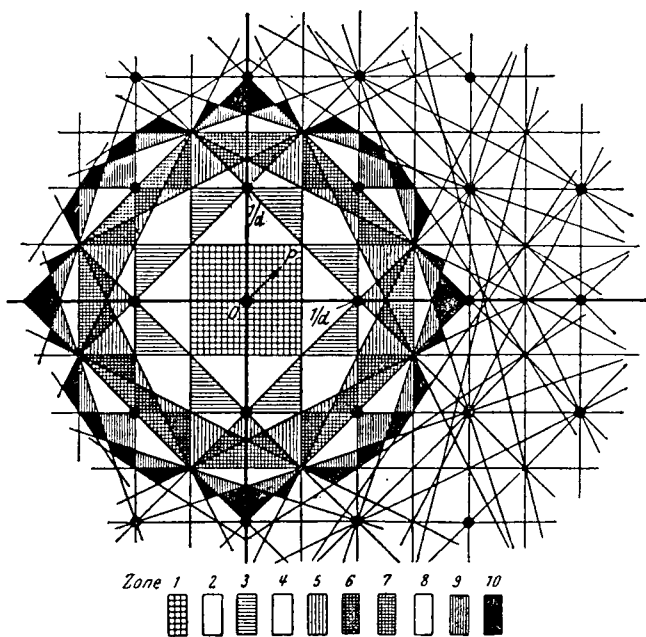


Fig. 8c: voor quadratisch rooster.

(L. Brillouin, Quantenstatistik. Julius Springer, Berlin, 1931. pg. 287).

¹³⁾ De verschillende zônes — in fig. 8c zijn de eerste tien door verschillende arceering onderscheiden — hebben gelijken inhoud en bevatten derhalve een gelijk aantal hokjes. Gemakkelijk bewijst men, dat het aantal elektronen, dat één zone vult, overeenkomt met juist twee elektronen per kristalcel. Immers, inhoud 100-zône (waarvoor, zie fig. 7a, $OA = \frac{1}{2} \cdot 1/d_{100}$ de halve ribbe vormt) $= 1/d_{100}^3$ (cm^{-1})³. Inhoud van één hokje bij 1 cc kristal $= 1$ (cm^{-1})³. Derhalve, aantal elektronen dat een zône vult $= 2 \times$ aantal hokjes per zône $= 2 \cdot 1/d_{100}^3$ per cc kristal. Per kristalcel van volume d_{100}^3 komt dit overeen met 2 elektronen.

geven dus stralen aan, welke reflectie ondergaan resp. tegen de roostervlakken 100, 110, 111, 200.....

— Fig. 8c toont een groot aantal dezer z.g. Brillouin-zônes voor een quadratisch rooster¹²⁾ —. Naar wij reeds vermeldde, vertoont de energie aan zulk een oppervlak een sprong en wel in het energie-verloop normaal op deze vlakken.

De fijnstructuur der Röntgen-absorptiekanten voor het metaal doet het bestaan van verboden energiegebieden voor de vrije elektronen in het metaal direct zien¹³⁾.

En wel (verg. fig. 9) in het volgende experiment: Laat een bundel continue Röntgenstraling door een gas

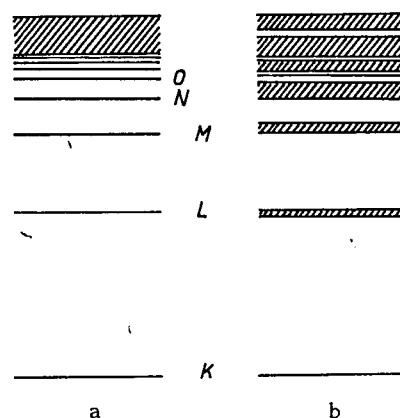


Fig. 9. Energie-niveau's voor electron.

a) in vrij atoom: Aan de discrete waarden der K, L, enz. schil sluit zich een continu gebied aan voor den geïoniseerden toestand.

b) in kristal: De K, L enz. niveau's zijn opgesplitst, het gebied der „vrije” elektronen is onderbroken door verboden strooken.

gaan en bepaal het absorptiespectrum. Een straling, die in staal („hard genoeg”) is om b.v. de K-electronen in de atomen van het gas uit hun baan te werpen, zal sterker geabsorbeerd worden dan een, welke hiervoor te „zacht” is. Hierdoor neemt, naar kleiner golflengte toe, de absorptie sprongsgewijze toe bij een golflengte die juist het electron kan vrij maken. Dit vrij electron heeft geen kinetische energie; de absorptie van nog iets harder straling (groter quant) levert dan als product van het absorptieproces een electron met overeenkomstig bedrag aan kinetische energie. Behalve de discontinuïteit aan de absorptiegrens vinden wij geen verdere „structuur” in het spectrum der geabsorbeerde straling (fig. 10, rechts). Worden daarentegen in een metaal i.p.v. in een gas de elektronen vrij gemaakt, dan vertoont de absorptie-kant een opvallende *fijn-structuur* (fig. 10, links): maxima en minima wisselen elkaar af aan den harden kant der grens. Dit doet zien, dat het absorptie-proces niet elektronen van elke snelheid tot eindphase heeft: Electronen om bepaalde energiewaarden blijken in het kristal niet voor te kunnen komen¹⁴⁾. Sprekend wordt deze interpretatie be-

¹³⁾ Betreffende experimenten en theorie uit het Groningsch Natuurkundig Laboratorium (Coster c.s., de Laer Kro-nig).

¹⁴⁾ Dat de absorptie in zulk een gebied niet terugvalt tot haar bedrag vóór de absorptiegrens, komt doordat voor een electron van bepaalde richting een energiesprong bij een bepaalde energie-waarde optreedt (zie fig. 8). Deze laatste

vestigd door het feit, dat deze fijnstructuren b.v. voor de ijzer- en nikkel-atomen eener Fe-Ni legering

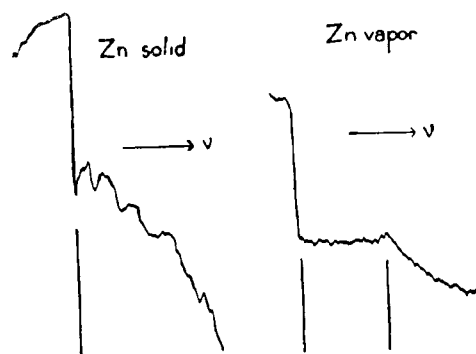


Fig. 10. Fotometerkurve van K-absorptiekant. (J. D. Hanawalt, Phys. Rev. 37, 715 (1931)).
in Zn-damp: géén fijnstructuur.
in Zn-kristal: maxima en minima aan den harten kant der absorptiegrens.
toenemende frequentie: naar rechts,
" absorptie: naar onder.

gelijk zijn (fig. 11, kurven links en rechts onder), terwijl daarentegen voor een bepaald atoom (Fe in

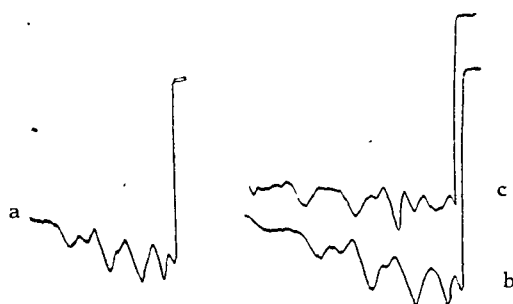


Fig. 11. Fijnstructuur van absorptiekanten. (J. Veldkamp, Z. Physik. 82, 776 (1933)).
links: van Ni in Fe-Ni legering (a).
rechts: onder, van Fe in idem (b),
 boven, van Fe in zuiver ijzer (c).
(a) en (b) komen volkomen overeen. (b) en (c) verschillen. Fijnstructuur derhalve afhankelijk van de kristalstructuur, niet van het absorbeërend atoom.
toenemende frequentie: naar links.
" absorptie: naar onder.

kurven fig. 11 rechts) de bouw van zijn absorptiekant verschilt, naarmate het zich in zuiver metaal, dan wel in een legering bevindt. Hieruit ziet men, dat niet de aard van het absorbeërend atoom de fijnstructuur van den kant bepaalt doch *het kristalrooster in zijn geheel*.

Gaan wij nu eindelijk over tot de γ -structuur. Blijkens het Röntgenogram zijn 330 en 411 de eerste sterke reflecties, de overeenkomstige polyeders in de $1/\lambda$ -ruimte derhalve de eerste discontinuïteitsvlakken waaraan een aanzienlijke energie-sprong moet worden toegekend. De combinatie dezer vormen begrenzen een gedeelte der $1/\lambda$ -ruimte als aangegeven in fig. 13. Hierin is de afstand der vlakken tot den oorsprong:

is echter afhankelijk van de richting, zoodat — wat verwaarloosd is in fig. 9b — een energie-waarde uit het sprong-gebied voor sommige richtingen verboden kan zijn, voor andere niet. Bovendien geeft elk max. en min. der fijnstructuurkurven een onopgelost effect over een aantal discontinuïteiten.

$$\frac{1}{2} \frac{1}{d_{330 \text{ of } 411}^{15)}} = \frac{1}{2} \cdot \frac{1}{a \sqrt{18}} = \frac{1}{2} \frac{\sqrt{18}}{a},$$

waarin a de ribbe der elementair cel aangeeft. Wij berekenen inhoud I van dezen vorm, ten einde het aantal elementair-hokjes te kennen, welke zij bevat. Wij nemen inplaats daarvan echter liever $I_{\text{ingeschreven bol}}$, niet zoo zeer wegens het gemak der berekening als wel omdat bij het doordringen der electronen tot in de „hoeken” der vorm de energie snel oploopt: immers, van de hoogere schillen van constante energie liggen slechts kleine sectoren binnen den vorm

$$I_{\text{ingeschreven bol}} = \frac{4}{3} \pi \left(\frac{1}{2} \frac{\sqrt{18}}{a} \right)^3.$$

Aantal electronen tot ingeschreven bol = aantal valentie electronen per cm^3 metaal ¹⁶⁾

$$2 \cdot \frac{4}{3} \pi \left(\frac{1}{2} \frac{\sqrt{18}}{a} \right)^3.$$

Aantal cellen per cm^3 metaal $1/a^3$.

Aantal electronen per cel, bij vulling tot ingeschreven bol, derhalve $2 \cdot \frac{4}{3} \pi \left(\frac{1}{2} \sqrt{18} \right)^3 = 80$.

Wij hebben hiermede dus afgeleid, dat in de cel der γ -structuur iets meer dan 80 electronen energetisch voordeelig ingevoegd kunnen worden (de empirische formuleering luidt: om de 84 electronen per cel)!

Werd de vorm van fig. 13 geheel gevuld, i.p.v. tot den ingeschreven bol, dan zou dit overeenkomen met 90 electronen per cel.

Hiermede is een antwoord gevonden op de gestelde vraag, waarom, onder behoud der γ -structuur, in Cu_5Zn_8 een voortgaande vervanging van Cu door Zn niet kan plaats hebben. Vraagt men waarom aan den anderen kant ook, een *kleinere* electronen-concentratie niet bij de structuur past, dan moet een omstandigheid in het oog gevat worden, die nog werd voorbijgegaan. Beschouw het energieverloop met toenemende $1/\lambda$. Niet in de buurt van een discontinuïteitsvlak is dit zeer eenvoudig: de storing van het periodiek potentiaalveld op de „vrije” beweging van het electron blijkt dan in eerste benadering te verwaarlozen ¹⁷⁾, en de energie is dus gelijk aan die van een electron met golflengte λ vrij in de ruimte.

$$E = \frac{1}{2} m v^2, \lambda = \frac{h}{m v} \text{ derhalve } E = \frac{h^2}{2m} \frac{1}{\lambda^2} \quad (3)$$

De gestippelde lijn in fig. 12 geeft dit verband tusschen E en $1/\lambda$. In de buurt van een discontinuïteitsvlak is er nu niet eenvoudig een sprong ¹⁸⁾ in energie, doch de berekening leert, dat vóór en na

$$^{15)} d_{hkl} = \frac{d_{100}}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}.$$

¹⁶⁾ Nog iets korter wordt de inkleeding dezer berekening bij gebruik van de stelling uit noot ¹²⁾.

¹⁷⁾ Doordat de periode van λ en die van het roosterveld niet overeenkomen.

¹⁸⁾ Het gedrag om en bij het sprongpunt hangt samen met de resonantie van de golf met een in een andere voortplantingsrichting; het berekenen in eerste benadering der storingsenergie in het periodieke potentiaalveld van het rooster verloopt dan analoog aan de Heitler-London behandeling van de storing in een gedegenereerd systeem, zooals die uit de berekening van het H_2 -molecule bekend is. Men zie Sommerfeld-Bethe l.c. Kap. 3, Ziff. 11.

den sprong de energie minder sterk met $1/\lambda$ toeneemt, zooals de getrokken lijn in fig. 12 doet zien. In het midden van de volgende zône kan zoo de kine-

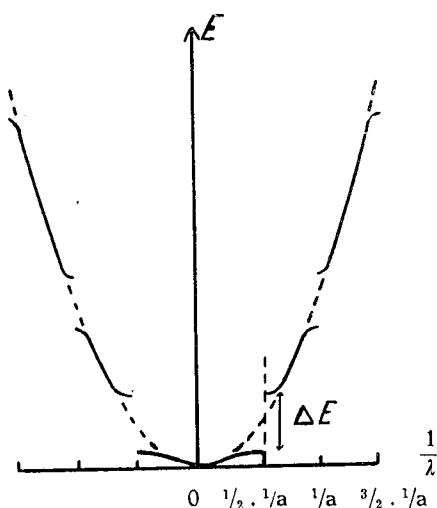


Fig. 12. Energie van een electron als functie van $1/\lambda$.

Stippellijn: vrij electron (constant potentiaalveld).

Getrokken lijn: electron in periodiek kristalveld.

Behalve den sprong ΔE aan een discontinuïteitsvlak ziet men het afwijkend (vlakke) verloop der kromme aan de randen der zônes.

tische energie weer haar ongestoorde waarde (3) herkrege hebben. Dit verloop laat zien, dat het eenzijdig onvoordeelig is zooveel electronen in te vullen, dat aan den sprong ΔE juist geofferd wordt; maar anderzijds ook, dat het vóórdeelig is juist tot aan de zônegrens te vullen; immers, door het kristalveld wordt de energie der electronen vlak voor een zônegrens sterk gedrukt.

Natuurlijk zal een uiteindelijke beslissing, welke structuur voor een legering de meest stabiele is, moeten omvatten een volledige energetische vergelijking van alle mogelijke bouwtypen, waarbij vele factoren (energie der ionen t.o.v. elkaar, gemiddelde roosterpotentiaal enz.) veranderen. Onze gegeven beschouwing leert echter, blijvend bij één atoomconfiguratie, de uitverkoren rol van een bepaalde electronenconcentratie daarin. Al is dus niet de atoomverdeling der γ -phase volledig afgeleid — zooals zoojuist de atoomgroepeerings der glimmers — toch is de meest raadselachtige vraag beantwoord, n.l. wát hier roostertypen en atoomsamenstelling aan elkaar bindt: Het door Hume — Rothery opgemerkte belang der electron/atoom verhouding wordt theoretisch doorzien. En wel in een interpretatie die nóg weer verder afwijkt van de gebruikelijke valentievoorstellen: *De eisch van rationaliteit in de bindingsverhouding* — door Hume-Rothery geformuleerd als 21/13 voor de γ -structuur — is verdwenen.

In fig. 13 zijn samengevat de gegeven berekening der γ -structuur en de toetsing van de afgeleide waarde der electron/atoom verhouding met de experimentele. Voor de eerste is, als besproken, tot grondslag genomen de inhoud van den bol; welke in de betrokken polyeders beschreven kan worden, waarmede dan dus de ondergrens van het existentiegebied — die aan den kant der kleine electronenconcentratie — vergeleken moet worden.

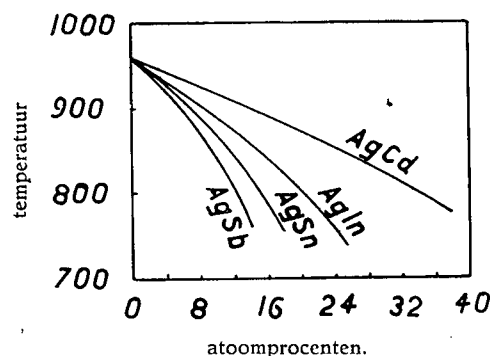
Analoge berekeningen voor Hume-Rothery-verbindingen van het β -Mn en gecenterd kubisch type.

Analoge berekeningen¹⁹⁾ vindt men in fig. 14 voor de β -Mn fasen, waar {221} en {310} de discontinuïteitsvlakken vormen en in fig. 15 voor de gecenterd kubische structuur, waar de rhombendodekaeder {110} de zône begrenst. Ook in deze gevallen wordt het aantal electronen, dat in de atoomrangschikking „past” door de berekening vlak bij de door Hume-Rothery gegeven aantallen gevonden — aanvechtbaar²⁰⁾ gebleken is de ietwat afwijkende interpretatie²¹⁾ gegeven voor het verhoudingsgetal $7/4$ bij de hexagonale ϵ -phase, waar een niet-bonafide²⁰⁾ zône gevuld zou zijn; deze phase laten wij derhalve buiten beschouwing. —

Analoge berekening voor de oplosbaarheid van hoogerwaardige elementen in het zijvlak gecenterde rooster van de éénwaardige metalen Cu, Ag, Au.

Nog kan met succes dezelfde beschouwing worden toegepast bij de vraag hoeveel van een hoogerwaardig element, Zn, Ga, Si, in homogene menging kan worden opgenomen in het rooster van Cu, Ag of Au vóór de structuur wijkt voor een van een ander type. Wij beperken ons met deze keuze, evenals bij de H.—R. verbindingen, tot goed onderzochte gevallen, waarin de componenten in ion-grootte en electronenaffiniteit niet ver uiteenloopen, opdat weer niet de invloed van grootte-verhouding of karakterverschil domineeren boven den ons hier interesseerenden invloed der electronenconcentratie.

De groote rol der electronenconcentratie springt in het oog, wanneer men in de T—x diagrammen, b.v. der stelsels Ag—Cd, Ag—In, Ag—Sn, Ag—Sb, ziet (fig. 16boven), dat de daling van het smeltpunt van het zilver door gelijke atoompercentages opgelost metaal sterk toeneemt met de waardigheid van dit laatste: deze smeltlijnen blijken voorts tot superpositie te komen (fig. 16 onder) wanneer uitgezet wordt niet de atoomconcentratie van het opgelost metaal doch de atoomconcentratie $\times$ valentie. Sneller daling bij grooter waardigheid van het opgelost metaal vindt men ook voor de lijnen, die de samenstelling der mengkristallen aangeven, welke zich uit de smelt afscheiden (fig. 17: PA, PB, PC); zij komen tot samenvalling wanneer niet de atoom doch de electronenconcentratie als abscis wordt genomen. Dit geldt ook voor de uitgebreidheid dier lijnen, dus voor de samenstelling (punten A, B, C), waarbij deze fasen in coëxistentie treden met een tweede



¹⁹⁾ Mott en Jones l.c. Chapter V.

²⁰⁾ F. Hund, Z. Physik 99, 136 (1936).

²¹⁾ U. Dehlinger, ibid. 94, 231 (1935).

blijkt heel goed uit te komen met wat experimenteel wordt gevonden (40 % Cd 60 % Ag: verhouding electron/atoom = $\frac{40.2 + 60.1}{100} = 1.40$).

Waar het ons erom te doen was de meest raadselachtige bindingsverschijnselen onder de intermetallische verbindingen in het oog te vatten, stelden wij de Hume-Rothery verbindingen op den voorgrond. Voor een overzicht der metallische verbindingen moet echter bedacht worden, dat voor de rooster-stabiliteit de electronen-concentratie slechts één factor onder meerdere is, zoodat haar invloed slechts duidelijk aan den dag treedt, waar deze andere factoren van weinig invloed zijn. Daarom moesten wij ons beperken tot verbindingen van metalen met slechts weinig verschillende atoom-grootte en zonder tegenstelling in affiniteit.

Overzicht der intermetallische verbindingen.

Terwille van het overzicht wordt in tabel II een

Tabel II. Indeeling der intermetallische verbindingen.
+ geeft aan overeenkomst in eigenschap beider componenten.
— " " tegenstelling " " " "

Grootte	Affiniteit	Elektronen-aantal	Type	Voorbeeld
+ { ± }	+	+	Continue reeks mengkristallen id. met ordening	Au—Ag Au—Cu (AuCu, AuCu ₃) Zie tabel I
+	+	—	Electronenverbinding (Hume-Rothery)	
[+ —]	—	[+ —]	Kristalverbinding	Na ₂ K
[— +]	+	[— +]	idem	Cu ₂ Mg Mg ₂ Pb
+	—	—	Valentieverbinding	KBi ₂
—	—	—		

indeeling der intermetallische verbindingen aangeduid.

Hier zijn van de drie belangrijkste factoren, t.w. atoomgrootte, affiniteit en aantal valentie-electronen, alle combinaties aangegeven; in dier voege, dat + overeenkomst beider componenten in den betrokken factor aanduidt (bij 't aantal valentie-electronen: gelijkheid), — tegenstelling (resp. ongelijkheid). Als hoofdgroepen²³⁾ kan men dan onderscheiden:

I. die, waarin de componenten elkaar *in alle opzichten gelijken*, zooals bij Ag—Au. Er vormt zich dan een ononderbroken reeks mengkristallen van het roostertype beider componenten. — Bij ietwat verschil in atoomstraal kan onder behoud van het roostertype een onderlinge ordening beider atoomsoorten over de plaatsen van dit rooster optreden (AuCu₃). —

II. die, waarin *slechts het aantal valentie-electronen verschilt*: de Hume-Rothery-verbindingen.

(1.27) voor Cu—Sn; hier is het verschil in straal beider componenten niet meer te verwaarlozen (zie fig. 19), waardoor de invloed der toenemende roosterstoring bij substitutie het existentiegebied vernauwt.

²³⁾ Naar Hume-Rothery l.c.

Voor geschikte combinatie zijn de elementen uit het begin der perioden te groot, uit het einde te electronegatief. Reeds een blik op fig. 19, waarin de atoom-diameters zijn uitgezet, richt ons voor deze verbindingen naar de elementen uit de minima der drie lange perioden.

In deze groep kan men — naast de meerdere of mindere uitgebreidheid van het existentie-gebied der „verbinding” — nog weer onderscheiden de meer of mindere mate waarin beide componenten zich t.o.v. elkaar over de roosterplaatsen ordenen.

III. die, waarin *de atoomgrootten uiteenloopen* en de samenvoeging door de verhouding der grootten bepaald wordt. Voorbeeld, waarin de beide andere factoren voor de twee componenten niet verschillen, Na₂K.

IV. die, waarin door *verschil in affiniteit* nadering tot heteropolare binding kan worden gezien. Voorbeeld Mg₂Pb (één der componenten uit de B-groep van de 6e, 5e of 4e kolom van het periodiek systeem).

Waar meerder factoren verschillen, wordt een aanwijzing welke in de bepaling der structuur overheerscht, natuurlijk in 't algemeen willekeurig. Toch is b.v. bij de isomorfe reeks Cu₂Mg, W₂Zr, Au₂Bi, Bi₂K, waarin alle drie factoren tusschen beide componenten verschillen, wel af te leiden, juist uit het bestaan der isomorfie, dat de verhouding der atoomgrootten hier de structuur beheerscht: Terwijl toch electronen-aantal en affiniteit onder de verschillende leden dezer reeks sterk uitéénloopen, is de verhouding der atoomstraten opvallend constant: 2.5/3.2, 2.7/3.2, 2.9/3.5, 3.5/4.6.

Hoe ten slotte de energie der valentie-electronen wel in verband gebracht is met de begrenzing van het gebied der metallische elementen in het periodiek systeem²⁴⁾ willen wij hier niet bespreken. Evenmin de succesvolle gedetailleerde golfmechanische berekeningen van netparameter, energie, samendrukbaarheid e.d., welke in de laatste jaren doorgevoerd zijn aan eenige éénwaardige metalen.

Verandering van den weerstand en den T-coëfficiënt van den weerstand van Bi bij toevoeging van Sn.

Uit de verklaring, welke de vulling der Brillouin-zones geeft voor het electrisch en magnetisch gedrag moge een enkel saillant punt worden aangestipt, n.l. de verbeelding van het abnormale gedrag van Bismut.

Voor de geleidbaarheid zijn alleen van belang de electronen, *buiten* een geheel gevulde, door energiediscontinuïteit omsloten, zone. Immers, in een gevulde zone vindt men evenveel snelheden in een bepaalde richting als in de tegengestelde; strekt dus een vulling zich uit precies tot de zone-grens, die tevens vlak van sterke energiediscontinuïteit is, dan zal een electrische kracht in deze verdeling geen verandering kunnen brengen (niet over de grens kunnen verschuiven), dus geen stroom kunnen opwekken. — Een isolator is gekenmerkt door dergelijke precies gevulde energiebanden. — Bij Bi nu neemt men een zone-vulling aan als in fig. 20. Vallen wij derhalve voor de geluidbaarheid alleen de uit de prisma-zone uitstulpende „vrije” electronen in het

²⁴⁾ Fröhlich l.c., Hoofdstuk VII.

oog²⁵⁾, dan kan men uit het kleine aantal dezer electronen²⁶⁾ verklaren:

den enorm sterken invloed van substitutie in sporen door atomen (verontreinigingen), die méér (Te) resp. minder (Sn) electronen inbrengen dan het Bi-atoom, zich uitend in ongemeen sterke af- resp. toename van den weerstand (zie fig. 20b);

het merkwaardige feit, dat toevoeging van b.v. 0.19 % Sn aan Bi (fig. 20b), welke toevoeging den weerstand sterk verhoogt, tegelijk de normale temperatuurafhankelijkheid van den weerstand doet omslaan in een van tegengesteld teeken: In het algemeen neemt, als bekend, de weerstand toe met de temperatuur; bij grooter onregelmatigheid van het rooster — warmtebeweging, ook verontreiniging — worden n.l. de electronen (golven) sterker verstrooid, wat de geleiding vermindert. Hierbij kan in het algemeen worden afgezien van de verandering der electronen distributie met de temperatuur (daar deze, als reeds opgemerkt bij fig. 4b, slechts zwak T-afhankelijk is). Dit nu verandert, wanneer de

²⁵⁾ Geheel zonder bedenking ware dit laatste alleen, indien de onderliggende zône geen open plaatsen, welke eveneens tot geleiding bijdragen, bevatte. Echter, de inhoud van de prismatische zône uit fig. 20 bedraagt 10 electronen per kristalcel (vgl. noot 12), wat de gezochte aansluiting aan het aantal valentie electronen (2 Bi-atomen per cel) geeft. Wordt dus nu een uitstulping aan het prismastuk aangenomen, dan zullen in de zône plaatsen onbezet zijn.

Aan zulk een overlappen van de energie-waarden in aangrenzende zônes, waarbij dus overschrijding der zônegrens optreedt vóór de zône tot in zijn hoeken gevuld is (zie fig. 21), is het ook te danken, dat de aardalkali-metalen geleiden, zij 't dan ook

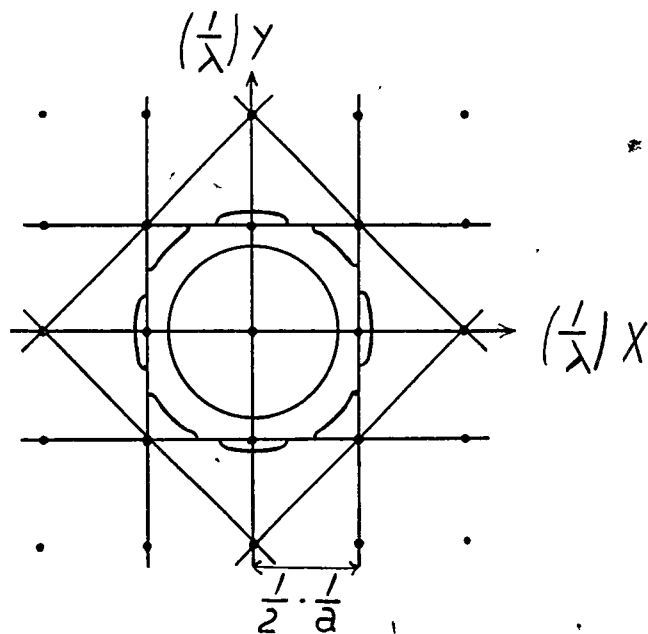


Fig. 21. Lijnen van constante energie in de $1/\lambda$ -ruimte van fig. 8c.

veel slechter dan de éénwaardige metalen. Immers, hun 8 electronen per zijvlakken-gecenterde elementaircel zouden anders juist de bijbehorende zône, fig. 8a of 18, vullen.

²⁶⁾ Met dit klein aantal electronen, dat aan de geleiding deelneemt (geschat op 10^{-4} electron per atoom) is toch een nog aanmerkelijk geleidingsvermogen verbonden

$$(\sigma_{\text{Bi}} = 1/65 \sigma_{\text{Cu}} \text{ bij } 0^\circ \text{C}).$$

Dit wordt verklaard door het abnormaal gedrag der electronen aan het discontinuïteitsvlak, waarop wij ook reeds doelden in noot 9: De betrokken electronen worden — althans door een kracht $\perp$ trigonale as — een honderd maal sterker versneld dan „vrije” electronen zouden worden.

electronen, welke de geleiding bezorgen — d.z. die uit het uitstulpend gedeelte in de $1/\lambda$ -ruimte $\leftarrow$ zô

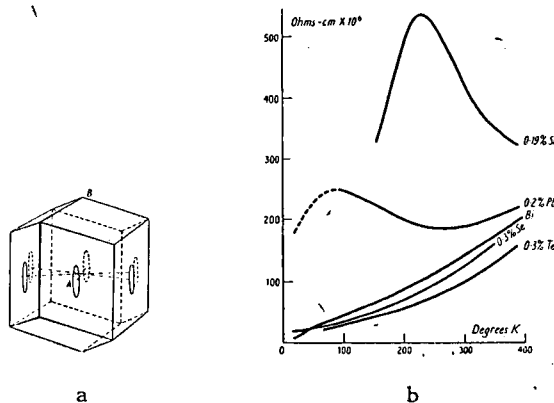


Fig. 20. a. Zône voor Bi; aan het door de electronen bezette gedeelte der $1/\lambda$ -ruimte komen kleine uitstulpingen over de zône-grens toe.

b. Weerstand van Bi-legierungen (// trigonale as) en hun temp.-afhankelijkheid.

(Mott and Jones l.c. fig. 70 en 106).

klein in aantal worden, dat hun toename bij T-verhooging, hoewel klein in absolute maat, toch relatief groot is. Dat kan bij T-verhooging de invloed dezer relatieve toename van het aantal effectieve electronen overheerschen, de weerstand afnemen. Door toevoeging van Sn nu is de grootte van het uitstulpend gebied naar believen te regelen en de besproken situatie te realiseren. Ongelukkig schijnt een *quantitatieve* verklaring nog niet mogelijk.

Kritiek. a. Uitzonderingen op den regel van Hume-Rothery.

Keeren wij terug tot de H. R. verbandingen. Bezwaren, gericht op de uitzonderingen op de H. R. regels, zijn in het bovenstaande reeds voor een deel weerlegd: Men houde in het oog dat geen „electronen-verbinding” zal ontstaan, wanneer andere factoren den invloed der electronenconcentratie overheerschen (pag. 105); voorts kwam ook de nulwaardigheid der overgangsmetalen in deze legeringen in noot 5 ter sprake.

Een ernstiger bezwaar zou de „most-interesting” uitzondering²⁷⁾ vormen, die het $\text{Ag}_3\text{Li}_{10}$ biedt: kristalliseerend in de γ -structuur is er toch geen tellingsmogelijkheid, die hier de $21/13$ verhouding te voorschijn brengt. Niet van toepassing lijkt hier de opmerking²⁷⁾ dat andere invloeden kunnen overheerschen; immers het gaat er niet om het uitblijven van de γ -structuur te verklaren door haar vorming, en deze wenschten wij als een zuiver electronen-effect te zien²⁸⁾. Gelukkig is juist door Dr. Verweel vastgesteld, dat de betreffende structuurbepaling — slordige metingen²⁹⁾, geïnterpreteerd door een anderen onderzoeker³⁰⁾ — onjuist is.

Wat de theoretische zijde betreft, lijkt er tegen de theorie van Jones weinig in te brengen, gebouwd als zij is op hechte grondslagen.

²⁷⁾ Hume-Rothery, l.c. pg. 101.

²⁸⁾ Zou in de structuur van β -Mn de karakteristieke electron/atoom-verbinding, door gedeeltelijke ionisatie, verwezenlijkt zijn?

²⁹⁾ S. Pastorello, Gazz. chim. ital. 60, 497 (1930).

³⁰⁾ H. Perltz, Z. Krist. 86, 155 (1933).

Weliswaar heeft de berekening van de grootte der energie-discontinuïteiten *geenerlei* *quantitatieve* waarde. Op de gebruikelijke wijze uitgevoerd — de storing door het periodieke kristalveld wordt in 1e benadering nagegaan, noot 18 — wordt de storingsenergie klein ondersteld t.o.v. de ongestoorde energie der electronen; het resultaat dier berekeningen voor den sprong, overeenkomend met een sterke reflectie, blijkt echter geenszins aan deze voorwaarde te voldoen. Toch ligt hierin voor onze toepassing der tabellen 13 c.s. geen bezwaar, daar wij nergens een *quantitatieve* berekening der energie-sprongen benut hebben. Slechts de *quantitatieve* vaststelling van hun *plaats* in de $1/\lambda$ ruimte gebruikten wij en deze blijkt van de grootte der storing onafhankelijk; en voorts, wat de grootte der energie-discontinuïteiten betreft de *qualitatieve* onderscheiding van sterke en zwakke.

b. *Een verschil tusschen de behandelingswijzen van Jones en de Laer Kronig in de berekening der verboden energie-strooken.*

Vergelijk men echter de theorieën van de Laer Kronig over de fijn-structuur der Röntgen-absorptiekanten en die van Jones over de H.-R. verbindingen, die beide de verboden energie-strooken voor de vrije electronen berekenen, met elkaar, dan blijken deze op een essentieel punt te verschillen. Hier behoeft men m.i. nadere opheldering.

Dit punt, waarop de behandelingswijzen uiteenloopen, kan als volgt geïllustreerd worden:

Denk eerst het potentiaalveld, waarin de electronen in het metaal zich bewegen, zéér zwak, door uitsmering der kernladingen over een groot gebied; waarbij dus veel volkomener compensatie plaats vindt der krachtswerkingen, uitgeoefend door de bijkans homogeen verdeeld gedachte positieve en, negatieve ladingen. *Alle* electronen, ook die, welke onder normale omstandigheden als K, L, enz. electronen dicht om den kern gebonden zijn, kunnen nu als „vrij” beschouwd worden. De electronen invullend in de $1/\lambda$ ruimte — nu dus per Cu-atoom 29 i.p.v. het ééne zwak gebonden „valentie” electroon vroeger — strekt deze vulling zich thans veel verder uit; voor de γ -structuur van Cu_3Zn_8 zou de grens thans dus ver buiten den in fig. 13 beschouwden polyeder vallen.

Denk nu het periodiek veld, door concentratie der kernladingen, geleidelijk sterker worden. Meer en meer formeeren zich de K, L, enz. schillen om de kernen. In de Brillouin-ruimte kan men nu

A. of de in 't geheel niet meer als „vrij” te beschouwen electronen niet meer opnemen. Men gaat dan als 't ware over van de benadering van uit *kernen + electronen* naar die van uit *ionen + valentie-electronen*, de ionen daarbij opgevat als *afgesloten* eenheden. Dit is de beschouwingswijze van Jones.

B of de punten in de Brillouin-zône op hun plaats laten en bedenken dat voor de lager-energetische electronen van een berekening als „vrij” electron natuurlijk minder en minder, tenslotte niets, overblijft en alleen voor de

hoogst-energetische (verst van den oorsprong gelegen) punten de behandeling bij het sterker veld bruikbaar blijft. Dit is het standpunt van de Laer Kronig, ingevolge den algemeenen eisch, dat de quanten-getallen van een electron, bij een geleidelijke verandering van het veld waarin het zich beweegt, *niet verspringen* (Adiabaten-principe).

Bij de onder B gegeven beschouwingswijze blijven de valentie-electronen in de $1/\lambda$ -ruimte in een ver van den oorsprong gelegen gebied; hierbij zou de grond aan Jones berekeningen ontvallen, waarin immers met de γ -structuur juist de sterke 330 discontinuïteit verbonden wordt. Vanzelfsprekend maakt het een wel groot verschil of Jones-toekenning van electronengrens en energiediscontinuïteit in de $1/\lambda$ -ruimte theoretisch gerechtvaardigd is; dan wel of zij, gezien haar uitkomsten, beschouwd zou moeten worden als een practisch bruikbare benadering, bij elkaar compenseerende fouten: telling niet verantwoord maar óók valentie-electronen verre van „vrij”; zooals ook *energetisch*³¹⁾ de band der valentie-electronen bij de eenwaardige metalen ongeveer aan de eerste Brillouin-zône voor vrije electronen blijkt te beantwoorden.

Te meer maakt dit verschil voor ons vrouwen in de gegeven interpretatie, waar deze uitkomsten op zichzelf, hoe frappant ook, toch nog niet volle zekerheid geven, dat de juiste richting bij de verklaring getroffen is. Vele vragen zou men beantwoord willen zien, b.v. te beginnen bij de structuren der zuivere metalen, waarom zich hier het streven tot aansluiting van vullingsgrens aan polyederbol in de $1/\lambda$ -ruimte nergens doet bemerken (v.gl. noot 28).

Tegenover deze reserves moge het besluit een citaat ontleend worden aan het genoemde werkje van Hume-Rothery, pg. 19: “The importance of the ratio of valency-electrons to atoms in the study of alloys has been recognized before the theory of Jones had been developed, but it is one of the great triumphs of this theory that it has been able to show that the numbers of valency-electrons per unit cell of the crystals of some alloys are exactly those calculated theoretically. We have thus a direct application of modern physical theory to the structure of alloys, and from the metallurgical point of view the position is of great interest”. Deze behandeling der typisch metallische binding, waarin het geheel der valentie-electronen aan het geheele kristalrooster wordt toegevoegd, is, naar wij zien, te danken aan de samenwerking van chemie, golfmechanica, kristallografie en Röntgenanalyse; te zamen voerden zij tot een eerste verklaring der mystieke bindingsverhoudingen onder de Hume Rothery fasen, de laatste groep van verbindingen, waarvoor elke interpretatie nog ontbrak.

Amsterdam, Laboratorium voor kristallografie der Universiteit.

³¹⁾ Sommerfeld u. Bethe, l.c., pg. 410, alinea 3 v.b.

BOEKAANKONDIGINGEN.

541.1 (021)

Fr. MacDougall, Physical Chemistry; Macmillan Comp., New York, 1936, 721 pp., 14 × 21 cm, \$ 4.—

Van een nieuw leerboek der fysische chemie kan men nu eenmaal niet getuigen, dat het „in een behoefte voorziet”. Wij bezitten zooveel uitstekende beknopte leerboeken op dit terrein, dat het schrijven van een dergelijk boek een daad van moed genoemd kan worden. Daarom treft het des te meer, dat het boek van MacDougall als leerboek zeer zeker geslaagd mag heeten. Het boek tracht het geheele uitgebreide terrein te behandelen met inbegrip van de thermodynamica, zonder dat een al te diepgaande mathematische kennis van den lezer wordt geëischt. De literatuur wordt, voor zoover behandeld, behoorlijk geciteerd, waarbij de niet-Engelsche literatuur niet vergeten is. Veel resultaten van onderzoekingen zijn in tabellen vereenigd, die de behandelde kwesties vaak duidelijk illustreren. Elk hoofdstuk eindigt met eenige opgaven, waarbij echter geen antwoorden vermeld worden, waardoor het nut bij gebruik als leerboek voor zelfstudie eenigszins denkbeeldig wordt. Als bezwaar zou men tegen het boek kunnen aanvoeren, dat sommige hoofdstukken, w.o. de moderne atoomleer wel wat slordig behandeld zijn. Het Raman-effect wordt in een halve pagina afgehandeld; over banden-spectra wordt niet gerept. Ondanks dergelijke tekortkomingen is het boek toch zeker aan te bevelen als leidraad voor de studie van de fysische chemie bij het doctoraal-examen. Druk en uitvoering zijn zeer behoorlijk; de prijs is niet te hoog te noemen. Jos. de Liver.

* * *

537.01 (022)

H. B. G. Casimir, Theorie der electriciteit. N.V. Het Kompas, Antwerpen; N.V. De Spieghel, Amsterdam, 1936, 233 pp., 13 × 20 cm.

In dit werkje — verschenen in de Wetenschappelijke Bibliotheek — behandelt de auteur op heldere en klare wijze de wiskundige formulering van de electriciteitsleer. Het veronderstelt bij den lezer een behoorlijke kennis van de elementaire electriciteitsleer en een gedegen inzicht in de infinitesimaalrekening. In het algemeen zal de gevolgde behandelingswijze — hoe voortreffelijk de schrijver ook geslaagd is in zijn opzet — voor chemici minder belang hebben. Ieder, die zich in de mathematische theorie van Maxwell wil verdiepen, kan echter de bestudeering van het werkje ten eerste worden aanbevolen. Het eerste hoofdstuk geeft het voornaamste uit de vectorrekening, onmisbaar voor ieder, die zich in de theorie wil inwerken.

Jos. de Liver.

* * *

53(08)

Natuurkundige voordrachten, Nieuwe reeks No. 14. Uitgegeven door W. P. van Stockum & Zoon te Den Haag, 180 pp.

De jaarlijksche reeks van lezingen voor de Maatschappij Diligentia te 's-Gravenhage. De onderwerpen zijn van zeer uiteenlopenden aard; wij noemen hiervan slechts: Prof. Dr. D. H. Wester, Het heelal door het oog van den scheikundige en Prof. Dr. P. E. Verkade, Een en ander over genotmiddelen.

G. Bosschieter.

* * *

539.1 (022)

E. Ruckardt, Grösse und Masse der Moleküle und Atome. Deutsches Museum, 8. Jahrgang, Heft 1, 1936, 28 pp., 24 fig., 15 × 21 cm. V.D.I.-Verlag, Berlin, RM. 0.90.

Deze aflevering is een zeer populaire verhandeling, waarin men via interferentie-verschijnselen de dikte van

olie-laagjes en daarmee de afmetingen van vetzuurmoleculen bepaalt. Daarna volgt nog iets over de Brownsche beweging en het Tyndall-effect. Het geheel is niet erg interessant, er zijn veel betere populaire verhandelingen op dit gebied.

H. W. Herreilers.

CHEMISCHE KRINGEN.

Arnhemsche Chemische Kring. In de vergadering van 19 Januari hield Dr. W. de Groot (Eindhoven) een lezing over: *Bouwsteenen der materie.*

Na een korte inleiding, waarin de methoden van onderzoek in de atoomphysica besproken werden, behandelde spr., onder toelichting met lantaarnplaatjes, de moderne onderzoekingen over den bouw van de atoomkern. Behalve de bouwsteenen protonen en neutronen, werden uitvoerig besproken kernreacties en kunstmatige radioactiviteit. Bijzonder interessant was de proef, waarbij met behulp van een Geigerteller en een luidspreker de kunstmatige radioactiviteit van rhodium en zilver werd gedemonstreerd.

Nadat spreker nog eenige vragen beantwoord had, dankte de voorzitter Dr. de Groot voor zijn buitengewoon interessante lezing.

* * *

Bossche Chemische Kring. Vergadering op Vrijdag 12 Februari a.s. des avonds 8 uur in hotel Nijpels, Stationsplein, Eindhoven. Agenda: 1. Huishoudelijke Vergadering: jaarverslag van den secretaris; rekening en verantwoording van den penningmeester met begroting voor 1937; verslag van de kascommissie. 2. Voorzigt van Dr. N. W. H. Addink, Eindhoven, over: Luminescentieverschijnselen. Algemeen overzicht en bouw der fosforen (met demonstraties).

* * *

Groningsche Chemische Kring. Op 20 November sprak voor den Kring Prof. Dr. B. C. P. Jansen (Amsterdam) over „Nieuwe onderzoekingen betreffende vitamines”.

Op de huishoudelijke vergadering van 17 December werden de jaarverslagen uitgebracht en trad Dr. H. W. de Boer af als voorzitter. Tot zijn opvolger werd benoemd de eenige gestelde candidaat Dr. P. A. Okken.

In twee lezingen behandelde op 19 Januari Dr. Th. B. van Itallie het belang van het soortelijk gewicht voor de zetmælbepaling in aardappelen en den invloed van de bemesting op opbrengst, soortelijk gewicht en samenstelling van aardappelen.

* * *

Haagsche Chemische Kring. Op 15 December j.l. heeft Dr. P. H. Teunissen (Leiden) een lezing gehouden over het onderwerp: *Lyophiele niet-amphotere biocolloïden beschouwd als electrolyten.* In een helder betoog behandelde de spr. de onderzoekingen, die den inhoud vormen van zijn dissertatie (Leiden 1936). Het uitgangspunt vormde de door Bungenberg de Jong en zijn medewerkers experimenteel gestaafe opvatting, dat van de twee stabiliteitsfactoren van lyophiele colloïden, lading en hydratatie, de eerste in vele gevallen een beslissenden invloed heeft. Het colloïddeeltje moet dan beschouwd worden als een „groot molecule” met electrolyt-eigenschappen; dat zich in oplossing bevindt als een „colloid-ion”, met ionogene groepen (en hydratatie-centra).

Doel van het onderzoek was, den invloed van de ionogene groep systematisch na te gaan. Als methodiek werd gebruikt de bepaling van de omladingspunten, met behulp van microelectrophorese, van een aantal biocolloïden, behoorende tot drie verschillende klassen, nl. met een fosfaatgroep, een carboxylgroep en een sulfaatgroep als ionogene groep. Als kationen werden metalen uit verschillende groepen van het periodiek systeem gebruikt.

Uit een omvangrijk feitenmateriaal bleek een verregaande analogie tusschen de omladingsconcentraties van deze lyophiele colloïden en de oplosbaarheid van de overeenkomstige zouten in de electrolytchemie, zoowel wat betreft de volgorde van de kationen in de respectievelijke groepen van het periodiek systeem, als wat betreft de volgorde van hoofd- en nevgroep van tweewaardige kationen.

Spr. lichtte vervolgens de theoretische beteekenis van deze analogie toe. Bij het omladingspunt gaat de „oplosbaarheid” (stabiliteit) van het colloïd door een minimum, en voor de omlading, d.i. de aanhechting van kationen zijn dezelfde factoren van invloed als voor de oplosbaarheid van zouten in de electrolytchemie, nl. valentie, straal van het ion en polarisatie-energie. De ionogene groep behoudt dus in de colloïdchemie haar eigen-

schappen en geeft aan het colloïd een bepaald karakter, m.a.w. lyophile, niet-amphotere biocolloïden kunnen worden beschouwd als electrolyten.

In het tweede gedeelte van zijn lezing behandelde de spr. den invloed van het aantal ionogene groepen, d.i. de ladingdichtheid. Uit de hoeveelheid electrolyt, die voor het ontladen van het colloïd noodig is, kan berekend worden hoeveel gram colloïd één aequivalent draagt, d.i. het „aequivalentgewicht”. Van de onderzochte colloïden is bepaald de relatieve ladingdichtheid, d.i. het relatieve „aequivalentgewicht”, berekend ten opzichte van één vergelijkingscolloïd, welks „equivalentgewicht” dus als eenheid werd gekozen.

Beschouwt men nu het verband tusschen ladingdichtheid en de vlokkingmogelijkheid met verschillende zouttypen, dan blijkt ook hier een regelmaat: bij colloïden met dezelfde ionogene groep heeft grootere ladingdichtheid ten gevolge, dat het colloïd in staat is te vlokken met zouten van een lager valentietype. Verder treedt ook hier de invloed van de ionogene groep duidelijk naar voren: fosfaatcolloïden vlokken uit met zouten van een lager valentietype dan colloïden met een carboxylgroep, evenzo deze vergeleken met sulfaatcolloïden. De polariseerbaarheid van de ionogene groepen neemt in deze volgorde af. Ook hieruit blijkt dus de analogie tusschen stabiliteit („oplosbaarheid”) van colloïden en de oplosbaarheden van de overeenkomstige zouten in de electrolytchemie.

Belangstellenden zij, behalve naar het Chem. Weekblad 33, 75, 362 (1936), verwezen naar een binnenkort verschijnend artikel in Biochem. Z.

* * *

Leidsche Chemische Kring. Vergadering op Donderdag 11 Februari 1937, des avonds te 8 uur in het Botanisch Laboratorium, Nonnensteeg 2. Prof. Dr. L. M. G. Baas Becking spreekt over „Chlorophyll”. Alle belangstellenden zijn welkom.

* * *

Nijmeegsche Chemische Kring. In de vergadering van 21 Januari sprak Dr. Th. A. G. Haanappel over de bepaling van kleine hoeveelheden bromide.

Besproken werden de methoden, berustend op de oxydatie van het bromide en afscheiding van het broom door destillatie of uitschudding met organische oplosmiddelen; de nadelen, aan deze methoden verbonden bij de bepaling van kleine hoeveelheden bromide naast een groote overmaat chloride, werden genoemd. In het bijzonder werd aandacht geschonken aan de methode van Roman-Pincussen en de polemiek hierover gevoerd betreffende de juistheid van deze methode. Vervolgens werd behandeld de drempelwaardebepaling van Bernhardt en Ucko, berustend op de reactie van broom met ontkleurde fuchsine-oplossing, alsmede de uitvoering van deze reactie volgens Denigès en de mogelijkheid om langs dezen weg tot een quantitative microbroombepaling te geraken.

Ten slotte werd besproken de bepaling volgens Hahn, berustend op de vorming van eosine uit fluoresceïne en broom, waarbij als oxydans chlooramine in een milieu van een bepaalde pH wordt gebezigd. Gedemonstreerd werd de aanwezigheid van bromide in keukenzout met de laatstgenoemde twee reacties.

* * *

Rotterdamsche Chemische Kring. Vergadering op Maandag 8 Februari 1937, 's avonds om 8 uur in het gebouw der H.B.S., 's-Gravendijkwal 58b. Prof. Dr. F. Kögl (Utrecht) spreekt over: „Plantaardige groeihormonen”.

* * *

Twentsche Chemische Kring. Op 13 Januari 1937 hield Dr. G. A. van Klinkenberg een lezing over het onderwerp „Hormonen”.

Na een inleiding over het wezen en de taak der hormonen en hun betekenis als geneesmiddel, werd een overzicht gegeven van de methoden der biologische standaardisering en de moeilijkheden, die zich daarbij kunnen voordoen. Verscheidene hormonen kan men echter thans in chemisch zuiveren, gekristalliseerden vorm bereiden, waardoor de dierproef overbodig wordt.

Daarna werden, onder toelichting met afbeeldingen, de belangrijkste endokrine klieren beschouwd, waarbij de nadruk werd gelegd op hun onderlinge samenwerking, waardoor in het gezonde lichaam een toestand van harmonisch evenwicht verzekerd wordt.

Uitvoeriger beschouwde de spreker de schildklier en de door Harington daaruit geïsoleerde producten thyroxine en dijoodtyrosine. Uit het verschijnsel, dat niet-gezuiverde schildklierextracten in verhouding tot hun jodiumgehalte werkzamer zijn dan de kristallijne stoffen, blijkt, dat deze niet als zoodanig door de klier

worden afgescheiden en waarschijnlijk slechts een deel van het eigenlijke hormoonmolecuul vormen. Wellicht geldt dit evenzeer voor de andere „zuivere” hormonen.

De zeer interessante lezing werd gevolgd door een geanimeerd debat, waarop de voorzitter de vergadering sloot.

* * *

Utrechtsche Chemische Kring. Vergadering op Donderdag 11 Febr. te 19.45 u. in het Pharm. Lab., Catharijnesingel 60. Dr. A. P. J. Hoozeveld zal spreken over „Enkele organisch- en fysisch-chemische vraagstukken in verband met de chemische strijdmiddelen”.

PERSONALIA, ENZ.

Ir. H. W. van Leeuwen. Vandaag zal het feit worden herdacht, dat Ir. van Leeuwen 25 jaren aan de Nederlandsche Gist- en Spiritusfabriek verbonden is.

Na in 1912 aan de Technische Hoogeschool te Delft met lof het diploma voor werktuigkundig ingenieur te hebben behaald, trad hij kort daarop in dienst der genoemde onderneming. Waren zijn werkzaamheden aanvankelijk van zuiver technischen aard, reeds spoedig werd hij — en in de oorlogsjaren in steeds toenemende mate — betrokken in de moeilijke commerciële en oeconomische problemen, die aan de leiding der onderneming werden gesteld. In 1920 volgde zijn benoeming tot directeur en in 1925 — na het aftreden van nu wijlen Dr. F. G. Waller — tot president-directeur der vennootschap.

* * *

Bij Kon. besluit van 25 Januari 1937 is benoemd tot officier in de orde van Oranje-Nassau Dr. A. van Raalte, voorheen directeur van den Keuringsdienst van Waren, te Amsterdam.

* * *

Aan de Universiteit van Amsterdam is, met lof, bevorderd tot doctor in de wis- en natuurkunde, op proefschrift „Röntgen-diffractie van veelling-kristallen; de kristalstructuur van eenige diamminen”, mejuffrouw C. H. Mac Gillavry, geboren te Amsterdam.

* * *

Aan de Technische Hoogeschool te Delft zijn geslaagd voor het ingenieursexamen voor scheikundig ingenieur mejuffrouw A. G. M. Polis en de heeren E. E. van Andel, K. J. Asselbergs (met lof), R. Bakker, H. Bakker, R. van Hasselt, R. Helleman, T. J. J. Hoek, J. Hudig (met lof), J. Oosterhoff, F. G. van Riet, S. F. J. van Royen, J. G. Smitt en A. L. de Vries. Voor het candidaatsexamen voor scheikundig ingenieur zijn geslaagd mejuffrouw M. J. Smit en de heeren J. C. Baan, J. A. de Bruin, O. E. V. Dingemans, D. van Duuren, Dr. F. J. W. Engelhard, G. D. A. Klijnstra, J. R. A. Lüder, C. W. J. van der Meulen, Jhr. A. Meijer, B. Pennenkamp, J. A. Roessingh van Itersson, J. B. Roos, G. E. Rumscheidt, O. B. Schrieke, J. Sipkes, M. Stap en F. W. R. Wijbrans.

* * *

Aan de Universiteit te Leiden zijn geslaagd: voor het candidaatsexamen wis- en natuurkunde F. mejuffrouw M. I. C. de Jong en voor het candidaatsexamen wis- en natuurkunde L. de heer L. T. Liem.

* * *

Aan de Universiteit te Utrecht zijn geslaagd voor het doctoraal-examen wis- en natuurkunde, hoofdvak chemie, de heeren Th. J. de Man en J. van der Vliet (met lof).

* * *

Dr. Ir. T. Y. Kingma Boltjes heeft op 1 Februari 1937 het lectoraat in de microbiologie aan de Universiteit van Amsterdam aanvaard met een openbare les, getiteld „De microbiologie in hare veelzijdigheid”.

* * *

Van 't Hoff-Fonds 1937. Voor het jaar 1937 zijn uit het van 't Hoff-Fonds aan de volgende personen stipendia verleend tot steun van hun wetenschappelijke onderzoekingen: Dr. J. M. Bijvoet (Amsterdam), Dr. G. B. R. de Graaff (Sneek), Dr. J. K. Münzberg (Praag), Dr. Vlado Prelog (Zagreb), Dr. J. Savard (Istanbul), Prof. Han Ching Yuan (Nanking).

* * *

Op 23 September 1936 heeft Kapt. J. H. van Riesen in het Kon. Instituut van Ingenieurs te 's-Gravenhage een lezing ge-

houden over „Algemeene beginselen van luchtbescherming”. Deze lezing en de uitvoerige discussie, die daarna plaats vond, is opgenomen in „De Ingenieur” van 22 Januari 1937, V, 1—12.

The Institute of Metals. De jaarlijksche algemeene vergadering zal gehouden worden op 10 en 11 Maart a.s. in het gebouw van the Institution of Mechanical Engineers, Storey's Gate, Westminster, London S. W. 1. Een exemplaar van het programma zendt op aanvraag de secretaris G. Shaw Scott, 36 Victoria Street, London, S. W. 1, bij wien men zich ook vóór 11 Februari a.s. als candidaat-lid kan opgeven. Candidaat-leden hebben toegang tot genoemde algemeene vergadering.

Op uitnodiging van de Organisatie van natuurphilosophische en technologische faculteiten in Nederland heeft Prof. Dr. A. Szent-Györgyi (Szeged) een reeks lezingen in ons land gehouden.

Op 26 en 27 Januari heeft hij, resp. te Utrecht en Wageningen gesproken over „Vitaminen, oud en nieuw”, op 28 en 29 Januari resp. te Delft en te Leiden over „Oxydatie en fermentatie”.

Prof. L. K. Wolff (Utrecht) schrijft naar aanleiding van deze lezingen:

„Prof. Szent-Györgyi is in Nederland geen onbekende. Hij heeft hier n.l. verscheidene jaren gewoond, eerst te Leiden, later in Groningen; hij spreekt dan ook uitstekend Nederlandsch. Thans is hij hoogleeraar aan een Hongaarsche universiteit. Bekend is hij vooral door drie ontdekkingen:

1e. Hij heeft voor het eerst het scheurbuikvitamine (C) zuiver bereid en geanalyseerd. Werkende bij den bekenden Engelschen physioloog Hopkins, isoleerde hij eerst uit de bijniere, later ook uit plantenmateriaal een stof, die redoxeigenschappen bezat, maar geheel verschillend was van het door Hopkins geïsoleerde glutathion. Van deze stof met 6 C-atomen, waarvan hij eerst meende, dat het een hexuronzuur was, maar die hij later ascorbinezuur noemde, bewees Szent-Györgyi dat ze identiek was met het lang gezochte vitamine-C.

2e. In 1936 heeft Szent-Györgyi een nieuw vitamine ontdekt. Hij trof n.l. enkele patiënten aan, die klinisch het beeld van scheurbuik vertoonden (veel bloedingen in huid en slijmvliezen), maar niet genazen met zuiver (synthetisch) ascorbinezuur, echter wel indien ze een preparaat kregen, dat naast ascorbinezuur nog onzuiverheden bevatte en uit paprika was gemaakt. Van dit vitamine-C heeft Szent-Györgyi kort geleden de chemische formule meegedeeld; het is een flavon.

3e. Zeer belangrijk werk heeft Szent-Györgyi gedaan over de wijze, waarop koolhydraten in het lichaam worden geoxydeerd. Daarbij ontdekte hij, dat fumaarzuur een zeer gewichtige rol speelt en dat het oxydatieve proces bevorderd wordt door een ferment, een fumarase, dat in levende weefsels wordt aangetoond.

Ik heb het genoegen gehad om het vorige jaar een lezing van Szent-Györgyi bij te wonen en ik ben toen getroffen door zijn zeldzame didactische gaven, waardoor hij een heel moeilijk onderwerp aan zijn toehoorders kon duidelijk maken.

* * *

Op uitnodiging van de Organisatie van Natuurphilosophische en Technologische Faculteiten in Nederland heeft Prof. Dr. Paul Niggli (Zürich) een reeks lezingen in ons land gehouden, n.l. op 1 Februari in Wageningen en op 3 Februari in Amsterdam over „Geochemische Grundgesetze”, op 2 Februari in Utrecht over „Strukturtheorie und Kristallaufbau” en op 4 Februari in Leiden over „Molekular- und Kristallchemie”.

Prof. Dr. C. H. Edelman schrijft naar aanleiding van deze tournee:

Prof. Niggli, hoogleeraar in de mineralogie en kristallographie aan de Eidg. Technische Hochschule te Zürich, zal voor vele lezers geen onbekende zijn.

Het eigenaardige van menschen als Niggli is, dat zij ieder onderwerp, waarmede zij zich bezighouden, nieuw leven inblazen. Op jeugdigen leeftijd won Niggli een prijsvraag over de betekenis van de vluchtige bestanddeelen in het magma, welke publicatie als een klassiek werk beschouwd, één der allereerste was, waarbij de phasentheorie welbewust als basis voor de studie der verschijnselen van de magmatische differentiatie werd gelegd. Een perfecte beheersching, zoowel van de physische chemie als van de zich in de aarde afspelende processen, ligt aan dit merkwuurde boek ten grondslag.

Door een oogenschijnlijk kleine wijziging aan te brengen in één der oudere systemen van interpretatie van de chemische analyses van gesteenten slaagde Niggli erin dezen eertijds eenigszins neerdrukkenden tak van de petrographie populair te maken. Een zeer omvangrijk analyse-materiaal, op de nieuwe wijze „omgerekend”, leidde tot een opstelling van een aantal goed gedefinieerde magmatypen, en geen petrograaf ter wereld zal

verzuimen het resultaat van zijn onderzoekingen aan deze typen te toetsen.

De leer der petrographische provincies, waarmee een kostbare band tusschen geologie en petrographie werd gelegd, is grootendeels Niggli's werk. In een boek over de Gesteinsmetamorphose toonde Niggli opnieuw zijn meesterschap over de physische chemie, terwijl hij daarmee tevens de suprematie der Zwitsersche petrographie bevestigde.

Niggli's opkomst viel juist in den tijd van de ontwikkeling der moderne kristalstructuurleer. De „Zeitschrift für Kristallographie” is onder zijn leiding opgevoerd tot één der belangrijkste natuurwetenschappelijke tijdschriften van onzen tijd.

Zijn leerboek der mineralogie, een revolutionair en uniek werk, getuigt van zijn behoefte, de eigenschappen der mineralen te zien als een functie van hun kristalrooster.

Ook in de morphologische kristallographie heeft Niggli nieuwe wegen van analyse gevonden, evenals op het gebied van de synthese der mineralen. Zijn klassificatie der ertsafzettingen, nauw aansluitend aan zijn studie van de magmatische differentiatie, is algemeen bekend.

In de laatste jaren heeft Niggli zich ook bezig gehouden met de verweering. Door een samengaan van de microscopische en chemische methoden heeft hij ook op dit gebied baanbrekend werk verricht. Zelfs een zoo van alle kanten bekeken onderwerp als de interpretatie van de granulair-analyse van zanden heeft zijn aandacht met het resultaat, dat hij volkomen duidelijk kan maken, dat een gewijzigde grafische behandeling van dit vraagstuk groote voordeelen biedt.

Deze nog zeer onvolledige opsomming wil ik beëindigen met op te merken, dat er geen onderdeel van de mineralogie of petrographie te noemen is of Niggli heeft het met heldere en origineele ideeën verrijkt.

TER BESPREKING ONTVANGEN BOEKEN.

(aanvragen te richten tot de redactie).

- W. F. Petersen, *The patient and the weather*, vol. 1, part. 2. Edwards Brothers, Ann Arbor, Michigan, 1936, 781 pp., \$ 9.—.
The analysis of commercial lubricating oils by physical methods, 2nd ed. London, His Majesty's Stationery Office, 1936, 53 pp., 1 s.
H. B. Dorgelo, *Electronen, atomen en moleculen*. N.V. Technische Boekhandel en Drukkerij J. Waltman Jr., Delft, f 4.75.
S. A. van Hoytema en A. L. M. Bolleman van der Veen, *Grondstoffen der weefsels (textielvezels)*. Gorinchem, J. Noorduyne en Zoon N.V., 1936, 96 pp., f 0.90, geb. f 1.25.
L. Lietaert Peerbolte en L. E. Goester, *Warenwet en haar uitvoering*, 2e druk, 2e supplement, 1936. N. Samson, Alphen a. d. Rijn, 86 pp.

CORRESPONDENTIE, ENZ.

A. te M. Zie voor het *inlichtingenbureau* van den Octrooiraad Chem. Jaarboekje deel IB, blz. 63.

J. te A. Nu de contributie voor studenten f 10.— is geworden en het abonnement op het *Recueil* verlaagd is tot f 4.— per jaar (zie blz. 93), mag verwacht worden, dat vele studenten-leden zich ook op het *Recueil* zullen abonneren. De opwekking daartoe kan ook van U en anderen, die zich in een overeenkomstige positie bevinden, uitgaan.

K. te D. Formulieren ter invulling door candidaatleden zijn verkrijgbaar aan het Secretariaat, Willem Witsenplein 6, den Haag.

* * *

Afleveringen Rec. trav. chim. en Chem. Weekblad. Afleveringen (en deelen) van deze tijdschriften, welke men niet wenscht te bewaren, gelieve men te zenden aan het Redactiebureau, Leiden, Zoeterwoudsche Singel 18.

* * *

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 opgaaf van titels van nieuwe boeken, onder vermelding van de uitgevers, zal zeer op prijs worden gesteld.

NEDERLANDSCHE BIBLIOGRAFIE *).

- L. K. Wolff, Verduurzaming van melk en andere voedingsmiddelen, in het bijzonder door verhitting. De Ingenieur 52, G 1 (15 Jan. 1937).
- H. de Kruijff, De verduurzaming van melk, uit technisch oogpunt beschouwd. De Ingenieur 52, G 3 (15 Jan. 1937).
- P. J. W. Soudijn, Electriche bewerking van rubber. De Ingenieur 52, Mk. 1 (15 Jan. 1937).
- R. Houwink, Electriche bewerking bij kunstharsen. De ingenieur 52, Mk. 5 (15 Jan. 1937).
- R. N. J. Saal, De elastische eigenschappen van asphaltbitumen. De Ingenieur 52, Mk. 7 (15 Jan. 1937).
- A. Keilholz, Geneesmiddelen, welke een rol spelen bij de behandeling van gaszieken. (Meded. No. 1 van de Commissie van advies in zake luchtbescherming der Nederl. Mij. ter bevord. d. pharmacie). Pharm. Weekblad 74, 46, 70 (1937).
- H. J. van Giffen en W. A. van Bronkhorst, Het „ontsmetten” van met mosterdgas besmette straten en pleinen. Pharm. Weekblad 74, 102 (1937).

VRAAG EN AANBOD.

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

Ter overneming gevraagd:

- Waterman—Goudriaan, Leerb. d. qual. analyse v. anorg. stoffen, 3e of latere druk.
- Behrens of Behrens—Kley, Microchemische analyse. Kolthoff, Farbenindicators.
- Kohlrausch, Der Smekal-Ramaneffekt, 1931.
- Pringsheim, Fluorescenz und Phosphorescenz, 1928.
- Annual Reports on the Progress of Chemistry, 1933, vol. 30.
- Laboratoriumbalans, bel. 1—3 kg; gev. 10—50 mg.
- Register Chem. Abstracts 1934 en 1935.
- W. E. Byerly, Elementaire treatise on Fourier's series, 1893.

Ter overneming aangeboden:

- Böttger, Qualitat. Analyse, 1925.
- Blaschke, Kreis und Kugel, 1916.
- Bachmann, Das Fermatproblem, 1919.
- Weisbach—Kolbeck, Tabellen z. Bestimm. der Mineralien, 1923.
- Analytische balans P. Bunge, luchtdemping. gev. tot 0.01 mg.
- Waterbad, diam. 15 cm, met koperen ringen.
- Droogstoof voor gas, watermantel, 50 × 50 × 60.
- Droogstoof, koper, enkelw., 20 × 20 × 30, met brander en therm.
- Titreerstatief, klemmen, branders, glaswerk, chemicaliën.
- van Arkel—de Boer, Chem. binding als electr. verschijnsel, 1930.
- K. F. Herzfeld, Kinetische Theorie der Wärme, 1925.
- Max Planck, Thermodynamik, 1927.
- Diss. E. J. W. Verwey, Utrecht, 1934.
- A. v. Bayer, Gesammelte Werke, 2 deelen, geb.
- Chem. Weekblad 1904 t/m. 1913 geb.; 1914 t/m. 1936 niet geb.
- Waksman, Davison, Enzymes, 1926, geb.
- Ber. 58 (1925), geb.
- Rec. trav. chim. 1930 t/m 1933, ongebr.
- Chem. Weekblad 1920 t/m 1923, geb.; 1934 t/m 1936, ongebr.
- Ann. Physik (5) 18 (Aug. 1933) tot en met 28 (April 1937), in afl.
- Ann. 505 (Aug. 1933) tot en met 528 (voorj. 1937), in afl.

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

ONZE TAAL.

De commissie van scheikundigen van „Onze Taal” heeft, na kennis genomen te hebben van de adviezen der deskundigen, de volgende lijst opgesteld van barbarismen, die in de taal der scheikundigen behooren te worden vermeden.

Naast de veroordeelde barbarismen zijn de woorden (uitdrukkingen) geplaatst, die deze barbarismen zouden kunnen vervangen.

De commissie noodigt de Nederlandsche scheikundigen uit, bij hunne publicaties rekening te houden met deze lijst, die natuurlijk niet volledig is *).

Men denke er bovendien aan, dat niet alle woorden en uit-

*) Zie ook blz. 15. Opgaven voor deze rubriek worden gaarne verwacht.

*) Gegevens voor een volgende lijst zijn welkom, ook opmerkingen over deze lijst.

drukkingen, die in Nederlandsche woordenboeken voorkomen, zuiver Nederlandsch zijn.

Chemici, die het met het streven der commissie eens zijn, kunnen zich, als zij twijfelen aan de juistheid van een of ander woord of uitdrukking, tot een van de leden der commissie wenden om advies. De commissie zal dan den raad van deskundigen raadplegen en daarna haar advies vaststellen.

De commissie wijst er ten slotte op, dat zij, die met haar het schrijven van zuiver Nederlandsch wenschen te bevorderen, goed zullen doen, zich aan te melden als lid van het genootschap „Onze Taal”. (Adres: Keizersgracht 194, Amsterdam-C. De minimum-contributie bedraagt f 2.50 per jaar).

De commissie

E. Büchner.
W. P. Jorissen.
G. J. van Meurs.
A. van Raalte.

Vóór de vaststelling van dit eerste rapport heeft Dr. J. H. de Boer ontslag genomen als lid der commissie; na de vaststelling ervan is Dr. D. van der Veen lid der commissie geworden **).

Aan de lucht (verkleuren, drogen, enz.).	in de lucht
Aan een terugvloeikoeler	met een rechtopstaanden koeler
Aanwarmen	(langzaam) verwarmen
Achter blijven (b.v. rest van destillatie)	overblijven
Afdampen	verdampen
Als regel	in den regel
Analoog de Apparaat	analoog aan de toestel
Band (boek)	deel
Bedeeld met	bij — wordt gevoegd
Beïnvloeden	gemengd met
Bekoelen	invloed uitoefenen op
Bemonsteren in den zin van	afkoelen
Benutzen	monster nemen van
Doorgevoerd (een electr. stroom wordt)	gebruiken
	door het toestel geleid
	er door geleid
	door de vloeistof geleid
Draadgaas	metaalgaas
Dubbelbreking	dubbele breking
Dubbellaag	dubbele laag
Edelgassen (-metalen)	edele gassen (metalen)
Eigenen (zich —)	geschikt zijn voor (of: tot)
-er (chemiker, techniker)	-us (chemicus, technicus)
-ere (grootere, kleinere partijen)	grootte, kleine partijen
Erlenmeyerkolf	conische kolf
	Erlenmeyer
Gewilde (de — kleurreactie)	gewenschte
Hoogst werkzaam	zeer werkzaam
Hoog visceus	zeer visceus
Kjeldahlkolf	destructiekolf
	Kjeldahl
Lipoid	lipoeide
Lichtend(e) vlammen)	lichtgevende
Netzmiddel	bevochtigingsmiddel
Omgerkend tot	berekend als
	herleid tot
Omkrystalliseeren	(nog eens) kristalliseeren
Onderstaat (zoodanig dat de lepel....)	geheel in de vloeistof staat
	in de vloeistof is ondergedompeld
Onder terugvloeiing	met een rechtopstaanden koeler
Ontsluiten	oplosbaar maken
Ontsterken	ontstijfselen
Ontsterkings (-bad; -methode; -middel; -proces)	ontstijfselings-
Opgelegd	aan zich zelf overgelaten
	bewaard
Overgegaan	overgehaald
	overgedestilleerd
Oxyd	oxyde
Papieren strook	strook papier

**) Men leze ook zijn mededeeling in Chem Weekblad 33, 699 (1936).

Partiaal spanning	partieele spanning
Passages (meerdere)	herhaalde inwerking
Platina strook	strook platina
Practisch (vrij van)	zoo goed als (en derg.)
Procentige	procents-
Rein (water)	zuiver
Ruwvezel	ruwe vezelstof
-sche (Crookesche buis)	buis van Crookes
Smalfilm	smalle film
Smeltwarmte	smeltingswarmte
Snelanalyse	snelle analyse
-stens (hoogstens enz.)	ten hoogste
Springstof	ontploffingsmiddel
	ontploffbare stof
Sterksel	pap
	apprêt
Temperatuurgevoeligheid	gevoeligheid voor temperatuursverandering
Toont aan (een kleur...)	bewijst de aanwezigheid van
Tot poeder gebracht	in poedervorm gebracht
	tot poeder gewreven
	fijn gewreven
Uitprobeeren	beproeven enz.
Uitschudden	(er uit) schudden
Uitschudsel (het amylalcoholisch)	de oplossing (in amylalcohol)
Uitschudvloeistof	de vloeistof waarmee is geschud
Uittreksel (het amylalcoholisch)	de oplossing (in amylalcohol)
Valt (de rotatie bereikt een maximum en — daarna)	daalt
Verscheidene als bedoeld is	verscheidene
Verzameld (een neerslag dat — wordt)	op een filter gebracht
Voorgewasschen	(vooraf) gewasschen
Voorverhitten	(vooraf) verhitten
Warenkeuringsdienst	keuringsdienst van waren
	" voor waren
Wattenprop	prop watten
Witbrood	witte brood
Wijst aan (een kleur —)	wijst op de aanwezigheid van
Zetmeelgewicht	gewicht aan zetmeel
Zuurstoflievende (bacteriën)	bacteriën, die zuurstof noodig hebben
	aërobe bacteriën
	zuurstofbacteriën

MEDEDEELINGEN DER VEREENIGING VAN DE NEDERLANDSCHE CHEMISCHE INDUSTRIE.

ECONOMISCHE BERICHTEN.

Nadere inlichtingen verstrekt het *Bureau der Vereeniging van de Nederlandsche Chemische Industrie*, Laan Copes van Cattenburgh 16, Den Haag.

Algiers.

Vertegenwoordiging. Een te Oran gevestigde firma wenschte in relatie te komen met Nederlandsche fabrikanten van sojaolie, levensmiddelen, groene thee en andere artikelen, welke geschikt zijn voor den verkoop in Algiers.

Daarnaast wenschte nog een andere firma, die reeds de vertegenwoordiging heeft van Duitsche fabrieken, in zake den verkoop van luxe-artikelen, kantoorbehoefden e.d., als zoodanig op te treden voor Nederlandsche exporteurs. Het betreft hier alle artikelen, waarvoor in Algiers eenige markt bestaat.

Engeland.

Lijst van artikelen, waarvan de invoer verboden is. Bij het bureau van de Ver. van de Ned. Chemische Industrie, Laan Copes v. Cattenburgh 16, Den Haag, is voor belanghebbenden ter inzage de lijst van artikelen, waarvan de invoer in Engeland verboden is.

Ecuador.

Verhooging van het invoerrecht op smeeroliën en -vetten. Naar verluidt, zou op grond van de verordening van 30 October

j.l. het invoerrecht op de onder Post 153 ressorteerende artikelen (smeeroliën en -vetten n.b.g.) met ingang van 7 November j.l. van 0.25 op 0.40 sucre per kg bruto verhoogd zijn.

Frankrijk.

Verandering in het invoertarief. In aansluiting op ons bericht in het vorige nummer (Chem. Weekblad van 30 Jan. 1937, bldz. 92), vermelden wij nog de volgende veranderingen van het invoerrecht:

Pos.	Omschrijving.	Invoerrecht.
0196	ruwe glycerine	fr. 21.20 per 100 kg bruto
0196	gedest. glycerine	fr. 212.— per 100 kg netto
298bis	deegachtige of drogende extracten, ook diegene, welke uit acetylcellulose bestaan, ter bereiding van lakken en voor direct gebruik bestemd	fr. 7.90 per 100 kg netto
299bis	zwarte drukinkten, inclusief schrijfmachine-inkten, gravenverven e.d. uitgezonderd roetzwart	fr. 196.80 per 100 kg netto
312	zeepen, niet geparfumeerd	fr. 78.50 per 100 kg bruto
313	weverspau, bereid uit zeepen, vlechtwerk, stijfsemeel en andere producten voor het pappen van garens en het appretieren van weefsels	fr. 41.— per 100 kg bruto

Belasting op paraffine en vaseline. Voor 1937 gelden ten aanzien van paraffine en vaseline de volgende belastingstarieven:

- Paraffine*, in zakken of omhulsels van ten minste 50 kg fr. 511.— per dozijn, in elke willekeurige verpakking van minder dan 50 kg fr. 725.— per dozijn.
- Vaseline*, los fr. 598.—, in vaten met eigen inhoud van ten minste 150 l netto fr. 662.—, in elke willekeurige verpakking met een kleineren inhoud fr. 812.— per dozijn.

Omzetbelasting. In aansluiting op ons bericht inzake de veranderingen in de omzetbelasting (Chem. Weekblad, 23 Jan. 1937, bldz. 72) zou ter uitvoering van de genoemde wet bij decreet van 23 Januari j.l. (afgekondigd in het „Journal Officiel“ van 28 Januari j.l.), ter vervanging van de vroegere omzetbelasting een eenmalige heffing zijn ingesteld op de productie. De heffing bedraagt voor producten, handelaars, fabrikanten e.d. met een jaarlijkschen omzet van meer dan 300.000 frs., 6 % van het afgewerkte product en 2 % bij een jaarlijkschen omzet van minder dan 300.000 frs.

Bij den invoer (bijv. van grondstoffen) kan aan den producent vrijstelling van deze heffing verleend worden, terwijl onder bepaalde voorwaarden ook handelaren zich als producent of fabrikant kunnen laten inschrijven.

Jamaica.

Invoerverbod voor aethylalcohol. Op grond van een op 5 November j.l. bekend gemaakte regeringsverordening is voor den invoer van aethylalcohol een bijzondere vergunning noodig.

Letland.

Nieuwe invoerbepalingen. In den vervolge kunnen op grond van een verordening van den Minister van Financien de volgende artikelen zonder invoervergunning ingevoerd worden: a. alle artikelen, waarop geen invoerrecht geheven wordt, b. alle artikelen, welke niet voor handelsdoeleinden bestemd zijn, c. alle artikelen, die door handelsondernemingen of industrieën en door handelsreizigers als monster worden ingevoerd, d. alle soorten verpakkingsmiddelen.

Uruguay.

Vertegenwoordiging. Een te Montevideo gevestigde firma wenschte in relatie te komen met Nederland van belang zijn den verkoop van venster- en spiegelglas, alcohol, aardewerk, electrische lampen en aardappelen.

Yogo-Slavië.

Invoervergunning van aniline-kleurstoffen en pharmaceutische artikelen. Met ingang van 28 Januari is voor den invoer van enkele artikelen, waarvan voor Nederland van belang zijn anilinekleurstoffen en pharmaceutische producten, een voorafgaande vergunning van de Nationale Bank noodig.