

# CHEMISCH WEEKBLAD

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

*Hoofdredacteur:* Dr. W. P. JORISSEN, Leiden, Zoeterwoudsche Singel 18  
(part. adres gedurende Juli en Augustus: Zandvoort, telefoon 2817; postrekening 3569).

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

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

INHOUD: Mededeelingen van het Secretariaat der Nederlandsche Chemische Vereeniging. — Aangeboden betrekkingen, werk, subsidies, enz. — Gevraagde betrekkingen. — Dr. J. H. de Boer, Atomaire onregelmatigheden bij eenvoudige verbindingen — Boekaan kondigingen. — Chemische Kringen. — Personalialia enz. — Ter bespreking ontvangen boeken. — Correspondentie enz. — Vraag en aanbod. — Economische berichten.

MEDEDEELINGEN VAN HET SECRETARIAAT DER  
NEDERLANDSCHE CHEMISCHE VEREENIGING  
(Willem Witsenplein 6, 's-Gravenhage, telefoon 774520,  
postrekening 7680).

## Het Secretariaat is gedurende de maand Augustus gesloten.

Men gelieve gedurende dezen tijd alleen *zeer dringende* correspondentie aan het gewone adres te richten, die dan — zij het met vertraging — zal worden beantwoord. Tegen storting of overschrijving op postrekening 7680 der Ned. Chem. Vereeniging te 's-Gravenhage van nog niet betaalde contributies gedurende de maand Augustus bestaat geen enkel bezwaar.

\* \* \*

### Veranderingen aan te brengen in de ledenlijst (incl. Supplement) 1937.

- Blz. 28: Blekkingh Jr. (Dr. J. J. A.), Zeist, Oranje Nassaulaan 23.  
 „ 30: Borg (drs. W. A. J.), Velp, van Galenlaan 21.  
 „ „: Bosschietier (Dr. G.), Amsterdam-C., Amstel 57, scheik. b. d. N.V. Vernis- en Verf fabriek v/h H. Vettewinkel & Zonen.  
 „ 32: Bruins (Dr. E. M.), Amsterdam-Z., Joh. Vermeerstraat 65.  
 „ „: Bruyn (drs. H. de), Utrecht, Nachtegaalstraat 69 bis.  
 „ 59: Lamme (N.), chem. cand., Voorburg, Rusthoflaan 19.  
 „ 61: Ligthart (drs. G. J.), Bilthoven, Soestdijkschestraatweg 111 Noord.  
 „ 71: Perquin (Dr. L. H. C.), Delft, Delfgauws:heweg 81.  
 „ „: Peters (drs. H. J.), Utrecht, Gansstraat 159 bis A.  
 „ 74: Reiding (drs. D.), Arnhem, Poggenbeekstraat 2.  
 „ 81: Smit (Ir. J. G.), Kisaran, S.O.K. (N.O.-I.), Hengelo Fabriek.  
 „ „: Somermeyer (Mej. Dr. E. M.), Utrecht, Burg. Reigerstraat 2 bis.  
 „ „: Spier (H. L.), techn. cand., Delft, Oude Delft 12 b.  
 „ 83: Sweep (Ir. W. R.), Semarang, Java (N. O.-I.), ing. b. d. Ned.-Ind. Gas-Mij.  
 „ „: Swets (Ir. A. W.), Groningen, Jozef Israëlstr. 38 a, scheik. a/h. bedrijfslaboratorium v. grondonderzoek.  
 „ 86: Veenstra (Ir. H.), Loeboek Linggan, Palembang (N. O.-I.), Taba Pingin Est., scheik. b. d. Ned. Handel-Mij.  
 „ 87: Veldkamp (C. A. M.), chem. cand., Roosendaal, Havendijk 16.  
 „ „: Verhoef (M.), cand. scheik. ing., Delft, Oude Delft 33.  
 „ 94: Wolfram (drs. J. P.), Groningen, P. Hendriksstraat 14a.

\* \* \*

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

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

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

Industrieële onderneming vraagt voor haar researchafdeeling een voortvarenden jongen scheikundige voor organisch- en fysisch-chemisch onderzoek. Zie verder de adv. in No. 29.

## Gevraagde betrekkingen <sup>1)</sup>.

No. 494. Chem. docts., 25 jaar, physico-chemicus bekend met Röntgen-onderzoek, practijk op org.-chem. gebied (ook semi-technisch) zoekt betrekking binnen- of buitenland.

No. 515. Chem. docts., bacterioloog en pharmacoloog, bekend met pharmaceutische industrie, zoekt verandering van betrekking.

No. 519. Dr. in de scheik., bacterioloog, 6 jaar research-ervaring in zuivelbacteriologie en -chemie, zoekt verandering van werkring.

No. 522. Scheik. ing., met 10-jarige bedrijfs- en laboratorium-ervaring (anal. chemie, verf en email, insecticiden, emulsies en suspensies) zoekt verbetering van betrekking. Goede talenkennis, bereisd.

No. 523. Drs. in de scheikunde, 32 j., physico-chemicus, grondig theoretisch onderlegd, practische ervaring in het werken met vloeibare gassen en in structuur-onderzoek met Röntgenstralen, 6 jaar werkzaam bij het middelbaar onderwijs, wenscht van betrekking te veranderen.

No. 524. Med. doct., exp. geschoold bioloog, met groote ervaring in biol. standardiseeringen van geneesmiddelen en hormonen, zoekt betrekking in chem.-pharm. onderneming (stand. lab.) in het binnen- of buitenland; spreekt 6 talen.

No. 525. Scheik. ing., 39 jaar, Ind. fabriekservaring, langj. erv. in alg. techn. functie betr. meest uiteenl. fabr., wil van positie verand. Goede talenkennis, vlugge werker, goed organisator. Zeer geschikt voor reizend ing. Financieele deeln. niet nitgesloten. Zeer goede referenties.

No. 531. Chem. docts., 27 jaar, bacterioloog, ervaring in levensmiddelenonderzoek, in staat zelfstandig te werken, zoekt werkring.

No. 533. Scheik. ing., diploma Delft 1933, oud 31 jaar, physico-chemicus met research-ervaring, werkzaam zoowel op laboratorium als in fabriek, met kennis van colloidchemie, petr. ind., chem. bedrijf, verfindustrie, corrosie van ijzer, kunstzijde, zoekt werkring.

\*\*\*) Men raadplege ook steeds de advertenties.

<sup>1)</sup> Plaatsing gratis voor leden.

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.

541.56  
ATOMAIRE ONREGELMATIGHEDEN BIJ  
EENVOUDIGE VERBINDINGEN.

door  
J. H. DE BOER \*).

Ter gelegenheid van de herdenking van het 35-jarig bestaan van onze vereeniging, zullen we hier na-gaan, hoe in deze 35 jaren het inzicht in één bepaald fysisch-chemisch probleem en wel in het mechanisme van het transport van materie en electri-citeit door kristallen van eenvoudige chemische ver-bindingen is ontwikkeld.

1. *Inleiding. Onderzoekingen over het electrisch geleidingsvermogen van vaste stoffen in het tijdvak 1903—1913.*

Omstreeks het oprichtingsjaar van onze vereeniging, dus omstreeks 1903, is er een merkbare opleving te bespeuren in het onderzoek naar de geleiding van den electrischen stroom in vaste chemische verbin-dingen. Het aantal stoffen, waaraan men het ge-leidingsvermogen bestudeerde, werd zeer uitgebreid en er werd getracht algemeene regels te vinden, welke de electriciteitsgeleiding in vaste chemische verbin-dingen beheerschen. Men kwam daarbij tot de conclusie, dat in zeer vele gevallen de geleiding, even-als bij de metalen, door middel van een transport van electronen plaats vindt. Zoo vermeldt b.v. Guin-chant<sup>1)</sup> in 1902, dat er onder de metaalverbindin-gen, welke een sterke absorptie van licht vertoonen, zich een groot aantal goede geleiders bevindt, waar-van de specifieke weerstand dien van de metalen, welke het slechtst geleiden, gedeeltelijk slechts weinig overtreft, terwijl kleurlooze of zwak gekleurde ver-bindingen bij kamertemperatuur niet of nauwelijks geleiden. Terwijl Guinchant zijn materialen onderzocht in den vorm van samengesmolten en weer vast geworden massa's, evenals ook Hittorf in 1851 zijn onderzoekingen verrichtte, onderwierp b.v. Streintz<sup>2)</sup> in 1903 een groot aantal poeder-vormige stoffen, welke hij tot staven perste, aan een nader onderzoek. Hij vond daarbij den, zooals hij zelf zegt, merkwaardigen regel, dat slechts donker ge-kleurde verbindingen geleiders blijken te zijn en daar-van dan nog alleen die, welke zich zonder bindmiddel in bepaalde vormen (staven, stiften of platen) van groote hardheid laten brengen. Stoffen als PbO<sub>2</sub>, CdO, CuS, Cu<sub>2</sub>S, MoS<sub>2</sub>, MnO<sub>2</sub>, PbS (glans), HgS (de zwarte modificatie) en Ag<sub>2</sub>S blijken, evenals de metalen, den electrischen stroom door middel van een transport van electronen te geleiden. Verschillende van deze verbindingen vertoonen, evenals de metalen, zelfs een positieven temperatuurcoëfficiënt van den electrischen weerstand. De weerstand neemt bij deze stoffen bij verhooging van de temperatuur dus toe, in tegenstelling tot wat bij alle ionengeleiders geschiedt, n.l. een snelle daling van den electrischen weerstand met stijgende temperatuur.

Nu waren de criteria, die men gebruikte om te beslissen of een stof den electrischen stroom door middel van ionen of met behulp van electronen geleidt, volgens ons tegenwoordig inzicht zeer gebrekkig.

\*) Lezing gehouden op de Algemeene Vergadering der Neder-landsche Chemische Vereeniging te Amsterdam op 21 April 1938.

<sup>1)</sup> J. Guinchant, Compt. rend. 134, 1224 (1902).

<sup>2)</sup> F. Streintz, Physik. Z. 4, 106 (1903).

Indien de temperatuurcoëfficiënt van den weerstand positief is, is inderdaad ook volgens ons tegenwoordig inzicht electronengeleiding aanwezig. Neemt echter de weerstand sterk, b.v. volgens een e-macht, met stijgende temperatuur af, dan heeft men vroeger nogal eens slechts op grond van deze eigenschap besloten, dat electrolytische geleiding aanwezig zou zijn. In dit verband is het wel goed op te merken, dat reeds Königsberger<sup>3)</sup> in 1906 voor den weerstand van metallisch geleidende stoffen de formule

$$\rho = \rho_0 (1 + \alpha t) e^{\frac{q}{T}}$$

gaf waarin  $\rho$  de weerstand,  $\rho_0$ ,  $\alpha$  en  $q$  constanten,  $t$  de temperatuur in graden Celcius en  $T$  de temperatuur in graden absoluut weergeeft. De laatste factor geeft de stijging van het aantal geleidingselectronen bij verhooging van de temperatuur aan. Waar voor  $\alpha$ , als bij de metalen, in eerste benadering de gasconstante  $\frac{1}{273}$  kan worden geschreven, kan de formule ook luiden:

$$\rho = \rho_0 \cdot \alpha T \cdot e^{\frac{q}{T}}$$

Voor lage absolute temperaturen neemt de weer-stand volgens deze formule sterk toe, daar  $e^{\frac{q}{T}}$  sneller naar oneindig convergeert dan  $\alpha T$  naar nul; voor hooge temperaturen wordt  $e^{\frac{q}{T}}$  gelijk één en stijgt  $\rho$ , evenals bij de metalen, linear met de temperatuur<sup>4)</sup>.

Indien de temperatuurcoëfficiënt van den electri-schen weerstand dus negatief is, is uit deze eigen-schap niet af te leiden, of de stof metallisch dan wel niet-metallisch geleidt, daar ook bij ionengeleiders de weerstand volgens een e-macht met de temperatuur afneemt.

Een quantitatief onderzoek naar eventueel afge-scheiden electrolyseproducten zou een uitsluitsel over het al dan niet voorkomen van electrolytische ge-leiding kunnen geven. Het is in dit verband wel interessant op te merken, dat ook reeds in den oprichtingstijd onzer vereeniging, n.l. in 1904, door Haber en Tollutzko<sup>5)</sup> een onderzoek werd gepubliceerd over de electrolyse van vast BaCl<sub>2</sub> bij 600° C, waarbij zij de geldigheid van de wet van Faraday constateerden, volgens welke wet immers voor iedere 96490 Cpulomb (1 Faraday) een gram-aequivalent ionen wordt afgescheiden of in reactie wordt gebracht. Dit onderzoek staat evenwel op zich-zelf en het duurde verder tot 1913 à 1914 en daarna tot 1920 en volgende jaren, dat speciaal door Tubandt en medewerkers de quantitatieve be-studeering van het ionentransport werd nagegaan. In het tijdvak 1903—1913 volstond men in het algemeen met meer kwalitatieve waarnemingen.

2. *Onderzoekingen van Bädeker.*

Van de onderzoekingen uit dien tijd zijn speciaal die van Bädeker<sup>6)</sup> het vermelden waard. Bäd-

<sup>3)</sup> J. Königsberger en O. Reichenheim, Physik. Z. 7, 570 (1906).

<sup>4)</sup> Het moge hier worden opgemerkt, dat de formule van Königsberger is afgeleid aan de hand van metingen aan electronische halfgeleiders; inderdaad speelt bij deze stoffen de „activeeringsenergie“  $q$  een groote rol. Voor metalen is de formule later gebleken niet juist te zijn, zoo is b.v. het voorkomen

van de suprageleiding niet te vereenigen met een term  $e^{\frac{q}{T}}$ .

<sup>5)</sup> F. Haber en St. Tollutzko, Z. anorg. Chem. 41, 407 (1904).

<sup>6)</sup> K. Bädeker, Ann. Physik (4) 22, 749 (1907).

ker's methode van onderzoek is in zoverre weer afwijkend van die van zijn voorgangers, dat hij de te onderzoeken stof op zeer speciale wijze bereidt en wel door op een glasplaat of een plaat mica als onderlaag tusschen twee contacten eerst een laagje metaal neer te slaan (meestal doet hij dat door kathodische verstuiving), waarna hij den damp van een of ander metalloïd op dezen metaalspiegel laat inwerken en op deze wijze de chemische verbinding zich laat vormen. B ä d e k e r bevestigt het metallisch geleidende karakter van vele verbindingen, die eenige jaren te voren in gepersten toestand door Streintz waren onderzocht en constateert wederom den positieven temperatuurcoëfficiënt van den weerstand van CdO, CuS, enz. Het grootste belang voor ons hebben echter zijn waarnemingen aan het cuprojodide, CuJ. Hij constateert, dat de heldere CuJ-laag, die hij verkreeg door inwerking van jodiumdamp op koper, betrekkelijk goed geleidt, doch dat dit geleidingsvermogen van electrolytische natuur is. Dit laatste concludeerde hij uit de structuurveranderingen, die hij bij stroomdoorgang in de laag waarnam, welke veranderingen hij als het gevolg van een electrolyse beschouwde. Aan den anderen kant spreekt hij er echter zijn verwondering over uit, dat het geleidingsvermogen zoo groot is, n.l. bij kamertemperatuur dertig maal zoo groot als dat van het best geleidende zwavelzuur. Zelfs bij de veronderstelling, zegt B ä d e k e r, dat het CuJ volledig gedissocieerd zou zijn, zouden de ionen nog sneller moeten loopen dan waterstofionen. Daarbij komt dan nog, dat het geleidingsvermogen bij lagere temperatuur nog grooter is (positieve temperatuurcoëfficiënt van den weerstand dus), zoodat bij lagere temperatuur — hij onderzocht tot  $-76^{\circ}$  C. — de ionen dan nog sneller zouden moeten loopen.

Blijkbaar heeft dit probleem, met zijn groote schijnbare tegenstellingen, B ä d e k e r niet met rust gelaten, want na twee jaar verschijnt er een nadere mededeeling <sup>7)</sup> van hem, waarin hij eenige merkwaardige bijzonderheden betreffende de geleiding van CuJ beschrijft, die eerst later in grooter verband zouden kunnen worden gezien en begrepen. B ä d e k e r vindt n.l., dat de waargenomen veranderingen in het geleidingsvermogen van CuJ, welke hij in 1907 aan electrolyse toeschreef, geheel wegblijven, indien jodiumdamp aanwezig is. Het bleek hem, dat het CuJ-laagje een kleine hoeveelheid extra-jodium kan oplossen en dat daardoor het geleidingsvermogen wordt veroorzaakt. Wanneer het CuJ zijn overmaat jodium geheel heeft afgegeven, blijkt het bij kamertemperatuur practisch een isolator te zijn. Volkomen reproduceerbaar kan het CuJ telkens zijn kleine-overmaat jodium opnemen, waarbij het zich weer bruin kleurt, en weer afgeven, waarbij het kleurloos wordt. Hierbij wordt eveneens volkomen reproduceerbaar een groot geleidingsvermogen gevonden, indien jodium is opgelost en blijkt de stof telkens een isolator te zijn, indien het jodium weer is afgegeven. Deze jodiumopneming kan zoowel uit den damp als uit een oplossing van jodium in b.v. chloroform of zwavelkoolstof geschieden. Het bleek daarbij, dat de specifieke weerstand met ongeveer den vijfdemachtswortel uit de concentratie van de jodiumoplossing, die met het CuJ in

evenwicht is, afneemt:  $\rho = \text{constante} \times c^{-\frac{1}{5}}$ . Wan-

<sup>7)</sup> K. Bädeker, Ann. Physik 29, 566 (1909).

neer het CuJ in evenwicht is met een verzadigde jodiumoplossing of met verzadigden jodiumdamp, blijkt, dat 3.3 mg jodium per gram CuJ zijn opgenomen en dat de specifieke weerstand dan  $\rho = 1.08 \times 10^{-2}$  Ohm.cm bedraagt. Wanneer B ä d e k e r nu zorgt, dat tijdens de metingen geen jodium ontwijkt, blijft de weerstand onveranderd en vinden er ook geen veranderingen in de laag plaats; polarisatie treedt in het geheel niet op. De temperatuurcoëfficiënt van den weerstand is positief, dus als bij de metalen, indien het cuprojodide veel jodium heeft opgenomen, echter negatief, indien minder jodium is opgelost. De temperatuurcoëfficiënt is ongeveer gelijk aan nul, wanneer er zooveel jodium is opgelost, dat de specifieke weerstand tienmaal zoo groot is als de minimum-waarde, welke bij maximale jodiumopneming wordt bereikt. Het geheele gedrag wijst op een geleiding door electronen, wat B ä d e k e r dan bovendien bevestigt door het Hall-effect te meten, dus het potentiaalverschil te bepalen, dat bij stroomdoorgang in een magnetisch veld ontstaat loodrecht op de richting van den electrischen stroom. Het voorkomen van het Hall-effect is een goede aanwijzing voor geleiding door electronen. Slechts bewegende *electronen* worden voldoende door het aangelegde magnetisch veld afgebogen om een meetbaar potentiaalverschil loodrecht op de stroomrichting te geven; bij stroomdoorgang tengevolge van ionengeleiding wordt geen merkbaar Hall-effect gevonden.

Ook CuJ behoort dus tot de electronengeleiders, doch eerst dank zij het opnemen van een kleine overmaat jodium, zoo weinig jodium evenwel, dat bij kamertemperatuur de samenstelling maximaal verandert tot CuJ<sub>1.005</sub>. Welk een merkwaardigen invloed heeft dus een dergelijke kleine afwijking van de stoichiometrische samenstelling op de physische eigenschappen.

3. *Onderzoekingen in het tijdvak 1914—1924; het bestaan van chemische verbindingen, welke den stroom door middel van electronen geleiden, in twijfel getrokken.*

Alvorens onze tegenwoordige visie op dit en soortgelijke gevallen te schetsen, komt het me wenschelijk voor, nog eenige merkwaardige bijzonderheden uit den historischen ontwikkelingsgang der inzichten in het mechanisme van de electriciteitsgeleiding in vaste chemische verbindingen weer te geven. We waren nog slechts genaderd tot 1909, het jaar, waarin B ä d e k e r dit voor de latere ontwikkeling zoo belangrijke onderzoek publiceerde. Er waren dus veel stoffen bekend geworden, die, evenals de metalen, een electronengeleiding vertoonden. Omstreeks 1914, het jaar, waarin een overzicht over dit gebied door K ö n i g s b e r g e r <sup>8)</sup> werd geschreven, wist men dus, dat onder de electronengeleiders stoffen met zeer uiteenlopende specifieke weerstanden voorkomen, zooals uit het volgende lijstje van eenige specifieke weerstanden bij kamertemperatuur, hoofdzakelijk ontleend aan B ä d e k e r, blijkt:

Cu . . . . .	0.0000017	Ohm. cm
Pt . . . . .	0.000014	"
} Bi . . . . .	0.00012	"
CdO . . . . .	0.00012	"
CuJ. . . . .	0.011	"

<sup>8)</sup> J. Königsberger, Jahrb. Radioaktivität u. Elektr. 11 84 (1914).

In dezen zelfden tijd begint een zekere kentering in te treden. Men begint met de quantitative bestudeering van de ionengeleiding. We hebben al vermeld, dat in 1904 Haber en Tollutzko bij vast  $\text{BaCl}_2$  een quantitative bevestiging van de wet van Faraday vonden. In 1913 werd door Brunien Scarpa<sup>9)</sup> bij het regulaire zilverjodide op deze wijze het voorkomen van zuivere ionengeleiding aangetoond, in 1914 door Tubandt en Lorenz<sup>10)</sup> bij zilverchloride en zilverbromide. Speciaal dan in 1920 en volgende jaren verschijnen zeer vele artikelen van Tubandt en medewerkers over electrolytische geleiding in vaste stoffen. Er wordt gevonden, dat de metaalafscheiding door electrolyse zich meestal uit in de vorming van metaalbruggen tusschen de elektroden, bruggen, die zich zeer snel vormen en dan de stroom metallisch verder geleiden. Belangrijk is te dien opzichte de vondst van Tubandt om  $\alpha\text{-AgJ}$  (de modificatie, die bij temperaturen boven  $145^\circ\text{C}$ . stabiel is) bij dergelijke proeven als kathode te gebruiken, daar bij deze verbinding de metaalafscheiding niet in den vorm van draden, maar als samenhangende laag plaats vindt. Gebruikt men dus, b.v. om  $\text{PbJ}_2$  te onderzoeken, in volgorde: zilveranode —  $\text{PbJ}_2$  —  $\alpha\text{AgJ}$  — platinakathode, dan kunnen er van de kathodezijde uit geen metaalbruggen ontstaan en men kan quantitatief de gewichts daling van de zilveranode en de gewichtsstijging van de kathode nagaan, en vergelijken of de gevonden hoeveelheid zilver overeenstemt met die, welke tegelijkertijd in een Coulombmeter is afgescheiden. Op deze wijze werd voor tal van stoffen zuivere electrolytische geleiding vastgesteld, b.v. voor de loodhalogeniden, natriumchloride, lithiumhydride, diverse carbonaten, nitraten, enz. Het geloof aan het bestaan van chemische verbindingen, die een electronengeleiding-vertoonen, wordt aan het wankelen gebracht. Het  $\alpha\text{-AgJ}$  bleek een zuivere ionengeleider te zijn, terwijl men juist vanwege zijn betrekkelijk geringen specifieke weerstand ( $\rho_{252^\circ} = 0.38\text{ Ohm.cm}$  tegenover de waarde voor het best-geleidende zwavelzuur  $\rho_{18^\circ} = 1.35\text{ Ohm.cm}$ ) en vooral wegens de stijging van den specifieke weerstand bij het smelten een metallische geleiding hier waarschijnlijk had geacht. Veel erger werd het, toen Tubandt en Schibbe<sup>11)</sup> in 1921 vonden, dat voor  $\alpha\text{-Ag}_2\text{S}$  (de regulaire modificatie, die boven  $179^\circ\text{C}$ . stabiel is) ook de wet van Faraday quantitatief geldt.  $\alpha\text{-Ag}_2\text{S}$  met zijn relatief zeer hoog geleidingsvermogen ( $\rho_{200^\circ} = 0.0017\text{ Ohm.cm}$ ), bijna 1000 maal zoo goed als van het best geleidende zwavelzuur, met zijn positieven temperatuurcoëfficiënt van den weerstand, dat voorts een uitgesproken Hall-effect vertoont, werd toch altijd als een typisch voorbeeld beschouwd van een chemische verbinding, welke den stroom door middel van een transport van electronen geleidt. Het quantitatief opgaan echter van de wet van Faraday in de schakeling: zilveranode —  $\alpha\text{Ag}_2\text{S}$  —  $\alpha\text{AgJ}$  — platinakathode, waarbij de  $\alpha\text{Ag}_2\text{S}$ -cilinder niet van gewicht veranderde en het gewichtsverlies van de zilveranode exact gelijk was aan de gewichtstoename van de kathode, terwijl beide gewichtsveranderingen volkomen gelijk waren aan de hoeveelheid afgescheiden

<sup>9)</sup> G. Brunien G. Scarpa, Rend. accad. dei Lincei 22, 438 (1913).

<sup>10)</sup> C. Tubandt en E. Lorenz, Z. physik. Chem. 87, 560 (1914).

<sup>11)</sup> C. Tubandt en G. Schibbe, Z. anorg. Chem. 117, 1 (1921).

zilver in den Coulombmeter, deed Tubandt besluiten tot de uitspraak, dat met een nauwkeurigheid van  $\frac{1}{3}\%$  ook hier zuivere ionengeleiding was bewezen. Hiermee was een machtig bolwerk van de aanhangers der mogelijkheid van zuivere electronengeleiding bij chemische verbindingen gesloopt.

Het is dan ook begrijpelijk, dat Gudden<sup>12)</sup> in 1924 in een overzicht in de Ergebnisse der exakten Naturwissenschaften zich afvraagt, of er wel zuivere electronengeleiders bestaan. Er blijven natuurlijk wel onverklaarbare verschijnselen over, zoo moet hij b.v. betreffende  $\text{CuJ}$ , dat natuurlijk ook weer ijverig is onderzocht, constateeren: „Auch Tubandt ist es bisher nicht gelungen, die aus optischen und chemischen Analogiegründen wahrscheinliche Ionenleitung dieses merkwürdigen Stoffes nachzuweisen”.

#### 4. 1934: $\alpha\text{-Ag}_2\text{S}$ is toch in hoofdzaak een electronengeleider.

Nu had in bovengenoemd overzichtsartikel Gudden weliswaar opgemerkt, dat betreffende  $\alpha\text{Ag}_2\text{S}$  door Tubandt „die endgültige Aufklärung” was gebracht, men heeft zich daarbij toch niet algemeen neergelegd en Gudden kon toen nog niet bevroeden, dat hij 10 jaar later, in 1934 n.l., wederom in een overzichtsartikel<sup>13)</sup> in dezelfde Ergebnisse der exakten Naturwissenschaften zou verklaren, dat men het er juist algemeen over eens was geworden, dat in  $\alpha\text{-Ag}_2\text{S}$  de elektrische stroom voor rond 99% door middel van electronen wordt getransporteerd, waarmee „unter dieser alten Streitfrage ein Schlussstrich gezogen scheint”.

Het enorm groote geleidingsvermogen, enorm groot in vergelijking met dat van andere ionengeleiders, zou toch een zeer groote ionenbewegelijkheid met zich meebrengen en men zou hieruit tot een enorm groote diffusiesnelheid van zilverionen in  $\text{Ag}_2\text{S}$  moeten besluiten. Door vergelijking met experimenteel bekende waarden van de diffusiesnelheid van cuproionen in  $\text{Ag}_2\text{S}$  en de bekende verhouding tusschen de ionenbewegelijkheden van  $\text{Ag}^+$  en  $\text{Cu}^+$  blijkt, dat het uit het geleidingsvermogen van  $\alpha\text{-Ag}_2\text{S}$  berekende getal 300 maal te groot is. Voorts bleek de electromotorische kracht van de keten: zwavel (platinaelectrode) —  $\text{Ag}_2\text{S}$  —  $\text{Ag}$  veel te klein te zijn om met electrolytische geleiding in  $\alpha\text{-Ag}_2\text{S}$  in overeenstemming te zijn. Uitkomst brachten Wagner's onderzoekingen over de reactiesnelheid van vast zilver met zwavel. Wagner heeft zich de laatste jaren systematisch beziggehouden met de vraag naar het mechanisme van de vorming van chemische verbindingen in vasten toestand en speciaal ook met de inwerking van metalloiden op metalen. Er wordt daarbij een steeds dikker wordende laag van de desbetreffende verbinding gevormd, waardoorheen een der reageerende bestanddeelen moet diffundeeren. Bij de reactie van zilver met zwavel is het 't zilver<sup>14)</sup>, zoodat in een experiment volgens fig. 1 bij  $220^\circ$  de  $\text{Ag}_2\text{S}$ -cilinder I niet in gewicht verandert en de zilvercilinder evenveel aan gewicht verliest als de  $\text{Ag}_2\text{S}$ -cilinder II aan gewicht toeneemt. De gewichtsveranderingen per tijdseenheid voldoen daarbij goed aan de wet

$$\frac{dn}{dt} = \frac{q}{\Delta x} \cdot k,$$

<sup>12)</sup> B. Gudden, Ergebnisse exakt. Naturw. 3, 116 (1924).

<sup>13)</sup> B. Gudden, Ibid. 13, 223 (1934).

<sup>14)</sup> C. Wagner, Z. physik. Chem. (B) 21, 25 (1933).

waarbij  $q$  de doorsnede der cilindervormige laag,  $\Delta x$  de dikte der te doorschrijden laag en  $k$  de reactieconstante

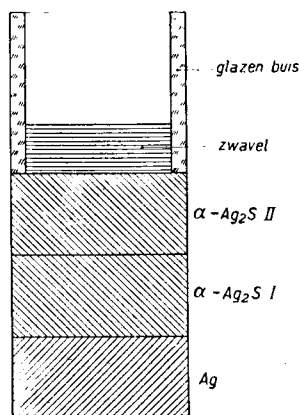


Fig. 1. Reactie van zilver met zwavel; proef van C. Wagner. Zilverionen en elektronen diffundeeren door de  $\alpha$ - $\text{Ag}_2\text{S}$ -lagen van het zilver naar de zwavel. Het zilver neemt in gewicht af, de  $\alpha$ - $\text{Ag}_2\text{S}$ -cilinder I verandert praktisch niet in gewicht, de  $\alpha$ - $\text{Ag}_2\text{S}$ -cilinder II groeit aan de zwavelzijde aan.

is. Indien nu bij de toetsing van de wet van Faraday in de schakeling (fig. 2): zilveranode —  $\alpha$ - $\text{Ag}_2\text{S}$  —  $\alpha$ - $\text{AgJ}$  — kathode één æquivalent zilverionen uit

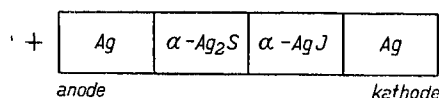


Fig. 2. Schakeling van het  $\text{Ag}_2\text{S}$ , teneinde het karakter van de geleiding in deze stof te onderzoeken.

het  $\alpha$ - $\text{AgJ}$  naar rechts is gelopen, is het nog mogelijk, dat ook door het grensvlak  $\alpha$ - $\text{Ag}_2\text{S}$  —  $\alpha$ - $\text{AgJ}$  één gramæquivalent naar het  $\text{AgJ}$  loopt, maar het is nog niet noodig, dat dank zij den stroom ook in het  $\alpha$ - $\text{Ag}_2\text{S}$  één gramæquivalent zilverionen van links naar rechts loopt. Veronderstellen we, dat in het  $\alpha$ - $\text{Ag}_2\text{S}$   $\eta_{\text{Ag}^+}$  zilverionen naar rechts en  $1 - \eta_{\text{Ag}^+}$  elektronen naar links loopen, dan ontstaat op het grensvlak  $\alpha$ - $\text{Ag}_2\text{S}$  —  $\alpha$ - $\text{AgJ}$  een tekort aan zilverionen ( $1 - \eta_{\text{Ag}^+}$ ) en aan elektronen ( $1 - \eta_{\text{Ag}^+}$ ), d.w.z., dat zich een æquivalente hoeveelheid vrije zwavel moet afzetten. We krijgen dan echter den toestand, die in fig. 1 is weergegeven en er zullen zilveratomen (als zilverionen en elektronen afzonderlijk) door het  $\alpha$ - $\text{Ag}_2\text{S}$  naar rechts diffundeeren, teneinde de gevormde zwavel te binden. Uit zijn metingen was het Wagner<sup>15)</sup> bekend, tot welk bedrag deze zilverdiffusie mogelijk is; bij 220° C. is dat  $1.6 \times 10^{-6}$  æq.  $\text{Ag}/\text{cm}^2$  sec bij een laagdikte van 1 cm; indien deze hoeveelheid als zilverionen zou moeten worden getransporteerd, zou de overeenkomstige stroomdichtheid 0.16 Amp/cm<sup>2</sup> zijn. Nu waren bij de proeven van Tubandt en medewerkers stroomdichtheid en laagdikten zoodanig geweest, dat het gewone diffusiemechanisme gemakkelijk kon zorgen, dat er geen zwavel ontstond. Jost en Rüter<sup>16)</sup> vonden daarop bij groote stroomdichtheden inderdaad belangrijke afwijkingen van de wet van Faraday en ook afscheiding van zwavel in het  $\text{Ag}_2\text{S}$ . Verder vond Wagner<sup>17)</sup>, dat bij gebruik van lange  $\text{Ag}_2\text{S}$ -cilinders de afwijkingen ook eerder optraden. Na uit-

gebreide series proefnemingen hebben Tubandt en Reinhold<sup>18)</sup> in 1934 zich bij deze zienswijze aangesloten, zoodat juist 100 jaar, nadat Faraday (in 1834) in groote verbazing had gestaan over de merkwaardige eigenschappen van de chemische verbinding  $\text{Ag}_2\text{S}$ , er overeenstemming werd bereikt in de zienswijze, dat in  $\text{Ag}_2\text{S}$  de stroomdoorgang voor rond 99 % door elektronen en voor ongeveer 1 % door zilverionen wordt verzorgd.

Zoo is dan  $\alpha$ - $\text{Ag}_2\text{S}$  weer bij de elektronische halfgeleiders ingelijfd; we hebben bij deze stof nogal uitvoerig stilgestaan, niet zoozeer omdat juist deze stof zoo belangrijk is voor het inzicht omtrent het mechanisme der geleiding, doch meer omdat hieraan zoo duidelijk kon worden gedemonstreerd, hoezeer in den loop der jaren de inzichten in de soort der geleiding, die voorkomt, wisselden.

##### 5. Halogeniden en oxyden met een overmaat aan electronegatief bestanddeel.

We zullen echter nu ietwat dieper op het mechanisme moeten ingaan. Keeren we daarom terug naar het boven reeds besproken geval van het cuprojodide, dat pas zijn groot geleidingsvermogen voor elektronen krijgt, wanneer het een zekere, kleine hoeveelheid jodium in overmaat heeft opgenomen. Eenzelfde verschijnsel wordt bij cuprobromide en cuprochloride gevonden, welke, evenals cuprojodide, in zuiveren toestand wel ionengeleiders zijn met betrekkelijk hoogen weerstand, maar die een behoorlijk geleidingsvermogen voor elektronen krijgen, indien ze een zekere hoeveelheid van hun halogeen in overmaat bevatten<sup>19)</sup>.

Ook bij oxyden kan men dit verschijnsel aantreffen. Zoo is zuiver nikkeloxyde slechts licht gekleurd, terwijl het een betrekkelijk zeer slechte geleider is (de specifieke weerstand bedraagt  $\rho =$  ongeveer  $10^8$  Ohm.cm). Na echter een kleine overmaat zuurstof te hebben opgenomen, is het nikkeloxyde zwart gekleurd en is zijn geleidingsvermogen (elektronen) belangrijk toegenomen<sup>20)</sup>, b.v. tot een specifiek weerstand  $\rho =$  ongeveer  $10^3$  Ohm.cm, een honderdduizendvoudige stijging dus. Een soortgelijk gedrag vindt men bij  $\text{Cu}_2\text{O}$ ,  $\text{UO}_2$ ,  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , enz.

Bij al deze verbindingen vinden we dus het opvallende feit, dat de zuivere, stoichiometrisch gebouwde verbinding den elektrischen stroom slecht geleidt, zich dus als isolator of althans zeer slecht geleidenden halfgeleider gedraagt, terwijl door het opnemen van een kleine overmaat van haar electronegatief bestanddeel de verbinding een betrekkelijk hoog geleidingsvermogen voor den elektrischen stroom kan krijgen. Van chemisch standpunt gezien dringt zich daarbij de gedachte op, dat we hier te maken hebben met het partieele oxydeeren van de desbetreffende verbinding tot een hogere trap van waardigheid. Immers, al onze voorbeelden waren verbindingen, waarbij de kationen zich niet in hun hoogste valentietrap vertoonen. We kunnen ons dus afvragen, of door jodiumopneming van  $\text{CuJ}$  niet iets  $\text{CuJ}_2$  ontstaat, door zuurstofopneming van  $\text{NiO}$  niet iets  $\text{Ni}_2\text{O}_3$ , enz.

<sup>18)</sup> C. Tubandt en H. Reinhold, Z. physik. Chem. (B) 24, 22 (1934).

<sup>19)</sup> C. Tubandt, E. Rindtorf en W. Jost, Z. anorg. allgem. Chem. 165, 195 (1927).

<sup>20)</sup> M. le Blanc en H. Sachse, Ber. Sächs. Akad. Wiss. 82, 133, 153 (1930); C. Wagner en H. H. von Baumbach, Z. physik. Chem. (B) 24, 59 (1934).

<sup>15)</sup> C. Wagner, Z. physik. Chem. (B) 21, 42 (1933).

<sup>16)</sup> W. Jost en H. Rüter, Z. physik. Chem. (B) 21, 48 (1933).

<sup>17)</sup> C. Wagner, Z. physik. Chem. (B) 23, 469 (1933).

Speciaal de onderzoeken van Wagner<sup>21)</sup> en medewerkers hebben er veel toe bijgedragen, ons een inzicht te geven in het mechanisme van deze halogeen- of zuurstofopneming, alsmede in het mechanisme van de electronengeleiding, welke ermee samenhangt. Indien b.v. zuurstof bij voldoende hoge temperatuur op NiO inwerkt, moeten we ons voorstellen, dat de moleculen O<sub>2</sub> aan het oppervlak van het NiO-rooster door electronen, die uit dat rooster komen, in zuurstofionen worden omgezet en aan den buitenkant van het rooster worden aangelegd. Om echter de daardoor ontstane elektrische polariteit te neutraliseeren, komt er ook per gevormd en aangelegd O<sup>2-</sup>-ion een Ni<sup>2+</sup>-ion uit het rooster en legt zich naast het zuurstofion aan den buitenkant aan. Op deze wijze groeit dus het NiO-rooster aan den buitenkant op normale wijze aan, terwijl ergens in het rooster een overeenkomstige hoeveelheid electronen en Ni<sup>2+</sup>-ionen ontbreekt. Bij het oxydeeren van nikkel door zuurstof geschiedt iets dergelijks, alleen ontstaan in dat geval in de gevormde nikkeloxydlaag geen blijvende tekorten aan electronen en nikkeliolen, daar deze beide uit de metaallaag worden aangevuld.

Een aantal vragen dringen zich hierbij aan ons op; we zullen nu in het kort nagaan:

- hoe bewegen zich de ionen door het rooster, met welke vraag direct een andere is verbonden en wel;
- wat beteekent het ontbreken van een ion, terwijl we daarna hetzelfde voor de electronen moeten bezien, dus;
- hoe bewegen zich de electronen door het rooster en
- wat beteekent het ontbreken van een electron.

#### 6. Het mechanisme van de electrolytische geleiding in kristallen.

We zullen dus eerst op de vraag ingaan, hoe de nikkeliolen zich door het rooster naar buiten kunnen bewegen, of liever algemeen, hoe ionen zich door een rooster bewegen. Het zal duidelijk zijn, dat we daarmee op het mechanisme van de electrolytische geleiding in vaste zouten komen.

Bij de meeste vaste zouten blijkt het metaalion, dat in het algemeen het kleinere ion is, zich veel gemakkelijker door het rooster te bewegen dan het anion.

Beschouwen we eerst enkele verbindingen, die zich kenmerken door een uitgesproken hoog electrolytisch geleidingsvermogen. We hebben boven reeds het extreem goed geleidende  $\alpha$ -AgJ leeren kennen; ook  $\alpha$ -Ag<sub>2</sub>S kunnen we noemen, weliswaar bleek bij deze verbinding de geleiding slechts voor ongeveer 1% door ionen te geschieden, maar zelfs daarmee rekening houdende, is het electrolytisch geleidingsvermogen groot te noemen. Voorts noemen we het door Ketelaar<sup>22)</sup> onderzochte Ag<sub>2</sub>HgJ<sub>4</sub>. Deze laatste verbinding kan in twee modificaties voorkomen. Beneden 50°.7 C. is de z.g.  $\beta$ -structuur stabiel; de jodiumionen bevinden zich daarbij in een kubisch dicht gepakte stapeling. Tusschen de jodiumionen in bevinden zich, telkens omringd door een viertal jodiumionen in een tetraëder, de positieve ionen in een rangschikking, zooals die bij zinkblende voorkomt. Om echter alle plaatsen, die bij zinkblende door positieve ionen zijn

ingenomen, ook hier te bezetten, ontbreekt één positief ion; daartoe moet men per 4 negatieve ionen ook 4 positieve hebben en we hebben er maar 3.

Bij het  $\beta$ -Ag<sub>2</sub>HgJ<sub>4</sub> nu zijn, zooals in fig. 3 is aangegeven, de hoekpunten van de elementaire kubus met

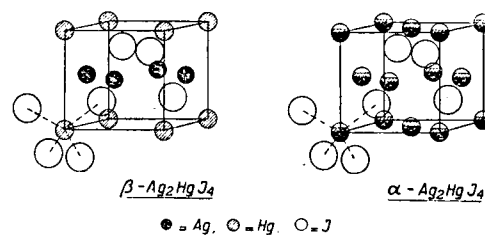


Fig. 3. Kristalstructuur van  $\beta$ - en  $\alpha$ -Ag<sub>2</sub>HgJ<sub>4</sub>.

Hg<sup>2+</sup>-ionen bezet (één per cel), terwijl de middens van de zijvlakken door Ag<sup>+</sup>-ionen zijn bezet (twee per cel); de middens van onder- en bovenvlak echter zijn niet bezet, vormen dus leegte plekken. Nu is het energieverval tusschen de wel- en de niet-bezette plaatsen in dit rooster niet groot. In het  $\alpha$ -Ag<sub>2</sub>HgJ<sub>4</sub>, waarin de  $\beta$ -vorm boven 50°.7 C. overgaat, is de bezetting van de beschikbare plaatsen zoodanig, dat de drie positieve ionen (twee Ag<sup>+</sup> en een Hg<sup>2+</sup>) volgens de regelen van het toeval over de vier beschikbare plaatsen zijn verdeeld (zie fig. 3). Daar er dus op iedere vier plaatsen gemiddeld één leeg is en het rooster hoegenaamd niet verandert, indien zich een positief ion uit een naburige plaats naar deze toevallig leegte plaats beweegt, indien althans een dergelijke verschuiving op vele plaatsen tegelijk in het rooster geschiedt, kunnen we inzien, dat dergelijke verschuivingen ook in een elektrisch veld gemakkelijk geschieden.

Het is zelfs zoo, dat de Ag<sup>+</sup>-ionen in  $\alpha$ -Ag<sub>2</sub>HgJ<sub>4</sub> geen vaste plaatsen innemen; ze bewegen zich als in een vloeistof. De overgang van  $\beta$ -Ag<sub>2</sub>HgJ<sub>4</sub> in den  $\alpha$ -vorm kunnen we dus opvatten als het smelten van het Ag<sup>+</sup>-deelrooster, terwijl het J<sup>-</sup>-deelrooster intact blijft. Het geleidingsvermogen stijgt hierbij tot het honderdvoudige en kan voor de  $\alpha$ -phase worden

weergegeven door de formule  $\kappa = C e^{-\frac{A}{RT}}$  waarin  $A = 8600$  cal/gramatoom is.

Een soortgelijk geval hebben we bij het  $\alpha$ -AgJ, waarvan door Strock<sup>23)</sup> de structuur is bepaald. De jodiumionen vormen hier een ruimtelijk gecentreerd kubisch rooster, terwijl de zilverionen zich in de holten tusschen de jodiumionen bewegen en wel wederom verdeeld volgens de wetten van het toeval. In dit geval kost het slechts 600 cal/g.at om een Ag<sup>+</sup>-ion van de plaats, waar het zich toevallig bevindt, naar een nabij gelegen leegte plaats te brengen. Ook het  $\alpha$ -Ag<sub>2</sub>S bezit een structuur, die op die van  $\alpha$ -AgJ lijkt<sup>24)</sup>; ook hier vormen de S<sup>2-</sup>-ionen een ruimtelijk gecentreerd kubisch rooster, terwijl de zilverionen weer volgens de wetten van het toeval over de overblijvende ruimtes zijn verdeeld, daarbij weer een groot aantal leegte plaatsen openlatend.

Juist deze leegte, niet bezette plaatsen in het rooster zijn uitermate belangrijk voor de transportmogelijkheid van ionen door het rooster. Beschikt het ideale rooster niet over dergelijke leegte plaatsen, dan moeten

<sup>21)</sup> Verg. o.m. H. Dünwald en C. Wagner, Z. physik. Chem. (B) 22, 212 (1933); H. H. von Baumbach en C. Wagner, Z. physik. Chem. (B) 24, 59 (1934).

<sup>22)</sup> J. A. A. Ketelaar, Z. Krist. 80, 190 (1931); 87, 436 (1934); Z. physik. Chem. (B) 26, 327 (1934); 30, 53 (1935); Trans. Faraday Soc. 34 (1938).

<sup>23)</sup> L. W. Strock, Z. physik. Chem. (B) 25, 441 (1934); 31, 132 (1936); verg. ook J. J. A. Ketelaar, Trans. Faraday Soc. 34 (1938).

<sup>24)</sup> P. Rahlfs, Z. physik. Chem. (B) 31, 157 (1936).



ze, teneinde een transport van ionen mogelijk te maken, eerst worden gemaakt.

Beschouwen we eens het NaCl-rooster, een rooster-type, waarin ook NiO kristalliseert. Indien een dergelijk kristal tusschen twee electroden wordt gebracht, zouden we ons kunnen voorstellen, dat een positief ion van het oppervlak, dat aan de negatieve electrode is gelegen, een electron van die electrode ontvangt, dus wordt geneutraliseerd en b.v. door amalgaamvorming wordt verwijderd. Laat dit b.v. ion a in fig. 4a zijn; er ontstaat dan de toestand als in fig. 4b is weergegeven; het kan nu zijn, dat het bij de temperatuur, waarbij wordt onderzocht, mogelijk

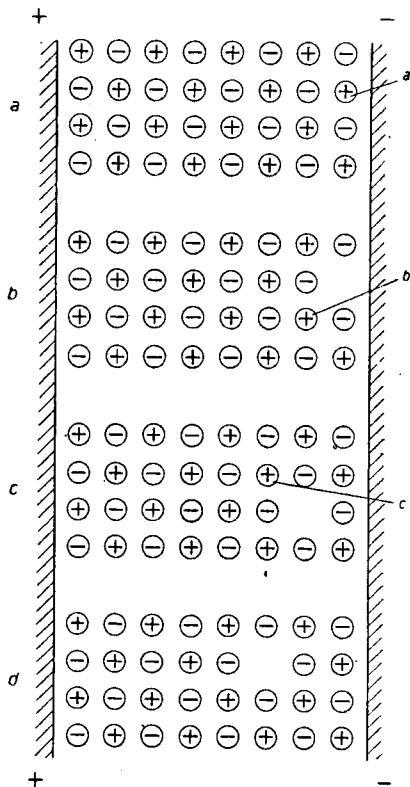


Fig. 4. Beweging van een „ionengat” door een rooster.

is ion b in de ontstane leege plaats te doen verhuizen, er ontstaat dan de toestand van fig. 4c. Nemen we nu aan, dat ion c op zijn beurt weer in de ontstane leege plaats overgaat, dan krijgen we fig. 4d, enz. Op deze wijze verplaatst zich dus de ontstane leege ionenplaats van de kathode naar de anode en we hebben electrolytische geleiding.

Worden nu deze leege plaatsen in het rooster eerst gevormd, wanneer het elektrische veld wordt aangelegd, of zijn ze tevoren reeds aanwezig? We hebben hier eenzelfde soort vraagstelling als die, welke Arrhenius zich indertijd stelde bij de electrolytische dissociatie van zouten in oplossingen. Ook bij de vaste zouten neemt men aan, dat, afhankelijk van de temperatuur, in ieder zout een aantal ionen hun normale plaatsen hebben verlaten, waarbij ze een leege plaats achterlaten. Bij zouten met sterk polariseerbare anionen, b.v. bij AgCl en AgBr, moet

<sup>25)</sup> Verg. o.a. J. Frenkel, Z. Physik 35, 652 (1926); C. Wagner en W. Schottky, Z. physik. Chem. (B) 11, 163 (1930); W. Jost en G. Nehlep, Z. physik. Chem. (B) 32, 1 (1936); 34, 348 (1936); C. Wagner en J. Beyer, Z. physik. Chem. (B) 32, 113 (1936) en ook W. Jost, Diffusion und chemische Reaktion in festen Stoffen, Dresden und Leipzig 1937.

men zich dit zoo voorstellen, dat, afhankelijk van de temperatuur, zich een aantal zilverionen van hun plaats hebben verwijderd en zich ergens tusschen de andere ionen in het rooster bevinden<sup>25)</sup> (fig. 5). Bij electrolytische geleiding kunnen dan zoowel de leege

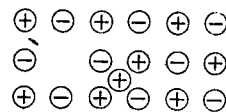


Fig. 5. Een „ionengat” van een positief ion en een positief ion op een plaats tusschen de normale roosterpunten in gelegen.

plaatsen naar de anode, als de zich tusschen de roosterpunten bevindende ionen naar de kathode worden bewogen.

In zouten als NaCl en dergelijke bevinden zich waarschijnlijk geen ionen op plaatsen tusschen de roosterpunten, maar hebben we ionengaten van beide soorten en wel vanwege de elektrische neutraliteit in even groote getale; de bewegelijkheid echter van gaten van de positieve ionen is veel grooter dan die der gaten van de negatieve. We kunnen dit geval vergelijken met de dissociatie in ionen van zuiver water, waarbij ook de bewegelijkheid van de eene ionensoort grooter is dan die der andere. Het opvallende is, dat de instelling van dit thermische evenwicht van ionengaten langer duurt dan dat van het evenwicht tusschen ionengaten en ionen tusschen roosterpunten gelegen, daar de instelling van het zuivere ionengaten-evenwicht van uitwendige grensvlakken of van grensvlakken van grovere inwendige fouten in den kristalbouw (spletten of holten) moet uitgaan.

Noemen we het aantal positieve ionen per eenheid van volumen  $N_+$  en het aantal negatieve  $N_-$ , en voorts het aantal gaten van positieve ionen  $n_{\text{⊕}}$  en dat van negatieve ionen  $n_{\text{⊖}}$ , dan geldt voor het evenwicht:

$$n_{\text{⊕}} \cdot n_{\text{⊖}} = N_+ \cdot N_- \cdot e^{-\frac{E}{RT}}$$

waarin E de energie voorstelt, die noodig is om een paar ionengaten te maken. De fractie van iedere soort, welke gaten heeft gemaakt, is:

$$\alpha = \frac{n_{\text{⊕}}}{N_+} = \frac{n_{\text{⊖}}}{N_-} = e^{-\frac{E}{2RT}}$$

Is E b.v. 20.000 cal/g.at, dan is deze „dissociatiegraad” bij 0° C.:  $\alpha_0$  ongeveer  $10^{-8}$ , bij 100° C.:  $\alpha_{100}$  ongeveer  $10^{-6}$ , bij 800° C.:  $\alpha_{800}$  ongeveer  $10^{-2}$ .

Het geleidingsvermogen, indien zich b.v. practisch alleen de gaten van de positieve ionen verplaatsen, hangt ook nog af van de energie U, die het kost om telkens zoo'n gat een plaats te laten opschuiven; het geleidingsvermogen is dan als functie van de temperatuur gegeven door:

$$\kappa = C e^{-\frac{E/2 + U}{RT}}$$

Deze formule is geldig voor dusdanig hoge temperaturen, dat het thermodynamische evenwicht van ionengaten zich voldoende snel kan instellen. Indien men echter de geleiding bij lagere temperaturen onderzoekt, stelt dit evenwicht van ionengaten zich lang niet voldoende snel in, er worden dus tijdens den stroomdoorgang geen nieuwe gaten gevormd; we hebben met een „ingevroren” evenwicht te doen, de tem-

peratuurafhankelijkheid van het geleidingsvermogen wordt daarbij alleen door  $U$  bepaald:

$$\kappa' = C' e^{-\frac{U}{RT}},$$

waarbij  $C'$  veel kleiner is dan  $C$  en tot op zekere hoogte evenredig zal zijn met het aantal ionengaten (van positieve ionen), dat aanwezig is. Dit aantal hangt af van de voorgeschiedenis; is tevoren het zout op hoogste temperatuur verhit geweest en plotseling afgekoeld, dan zijn er meer ionengaten dan wanneer minder hoog is verhit of langzamer is afgekoeld. De thermische voorgeschiedenis is dus belangrijk voor het geleidingsvermogen, alsook het aantal grovere kristalfouten of insluitsels. Daar ook aan inwendige oppervlakken nieuwe ionengaten kunnen ontstaan, werken deze grovere onregelmatigheden ook bevorderend op het ontstaan van een hoog electrolytisch geleidingsvermogen.

### 7. Afwijkingen van de eenvoudige stoichiometrische samenstelling.

Wanneer bij electrolytischen stroomdoorgang of bij diffusieverschijnselen of wel bij chemische reacties in vasten toestand, zich volgens het mechanisme, dat we boven hebben beschreven, een bepaalde ionensoort door het rooster verplaatst, moet er een concentratieverval van de betreffende ionensoort zijn. Een verschil in concentratie tusschen twee deelen van een vast zout is alleen dan mogelijk, wanneer tenminste in een van die twee deelen de samenstelling afwijkt van de eenvoudig stoichiometrische.

Laten we, om eerst bij een ons reeds bekende stof te blijven, de reactie bezien tusschen  $AgJ$  en  $HgJ_2$ . Er vormt zich een tusschenlaag van het reactieproduct  $Ag_2HgJ_4$ ; in deze laag (zie fig. 6) bewegen zich

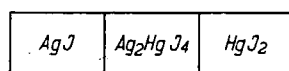


Fig. 6. Reactie tusschen  $AgJ$  en  $HgJ_2$ .

$Hg^{2+}$ -ionen naar links en  $Ag^+$ -ionen naar rechts; we moeten dus verwachten, dat de  $Ag_2HgJ_4$ -phase links rijker aan  $Ag^+$ -ionen en rechts rijker aan  $Hg^{2+}$ -ionen is. Nu zagen we reeds, dat de  $Ag^+$ -ionen en  $Hg^{2+}$ -ionen volgens de wetten van het toeval waren verdeeld over de leege plaatsen tusschen de jodiumionen en wel verdeelen zich gemiddeld 2  $Ag^+$ -ionen en 1  $Hg^{2+}$ -ion over 4 plaatsen. Het is duidelijk, dat we ook wel eens wat meer  $Ag^+$ -ionen en wat minder  $Hg^{2+}$ -ionen of omgekeerd kunnen nemen. Veronderstellen we b.v., dat we over 8 beschikbare plaatsen 6  $Ag^+$ -ionen en 1  $Hg^{2+}$ -ion verdeelen; dan zouden we kunnen zeggen, dat de betreffende stof is opgebouwd uit 6  $AgJ$  + 1  $HgJ_2$ ; we kunnen ons ook zoo uitdrukken, dat we zeggen, dat in  $Ag_2HgJ_4$  zich een overmaat  $AgJ$  in vaste oplossing bevindt. In het toestandsdiagram  $AgJ - HgJ_2$  moet dus de verbinding  $Ag_2HgJ_4$  niet een fase voorstellen, die bij slechts één bepaalde samenstelling mogelijk is; de verbinding heeft een bepaald existentiegebied. Dit systeem is in 1903, dus wederom in het oprichtingsjaar onzer vereeniging, door onzen landgenoot Alph. Steger<sup>26)</sup> in het laboratorium van Bakhuis Roozeboom uitvoerig onderzocht; het onderzoek leerde onder meer, dat de  $Ag_2HgJ_4$ -phase bij 65° C. bestaanbaar is tusschen de

<sup>26)</sup> A. Steger, Z. physik. Chem. 43, 595 (1903).

samenstellingen 88  $AgJ$  + 12  $HgJ_2$  en 51  $AgJ$  + 49  $HgJ_2$ , of, als we het in formules zouden willen uitdrukken, zouden we moeten zeggen: alle samenstellingen gelegen tusschen  $Ag_{88}Hg_{12}J_{112}$  en  $Ag_{51}Hg_{49}J_{149}$  zijn bestaanbaar.

Mengbaarheid of oplosbaarheid in vasten toestand heeft men natuurlijk ook bij de gewone mengkristalvorming, b.v. tusschen  $NaCl$  en  $KCl$ . Men kan in een  $NaCl$ -rooster willekeurig  $Na^+$ -ionen door  $K^+$ -ionen vervangen en krijgt daarbij natuurlijk ook allerlei samenstellingen, die niet meer door een eenvoudige stoichiometrische formule zijn uit te drukken. De eenvoudige vervanging of substitutie van het eene ion door het andere is intusschen slechts mogelijk, indien de beide beschouwde ionen dezelfde lading dragen. Is dit niet het geval, dan is mengkristalvorming slechts mogelijk, wanneer de bovenbesproken ionengaten mede een rol spelen<sup>27)</sup>. In het voorbeeld van het  $Ag_2HgJ_4$  gaat dit nu zonder meer, daar er zelfs in het meest ideale geval reeds leege plaatsen in het rooster zijn. Zijn er in het ideale rooster normaal geen leege plaatsen, dan kan het zijn, dat ze bij mengkristalvorming worden gemaakt. Zoo kan b.v. in  $AgCl$  tot ruim 10 %  $CdCl_2$  worden opgelost; men moet zich dit zoo voorstellen, dat daarbij telkens 2  $Ag^+$ -ionen worden weggenomen en dat daarvoor in de plaats komen 1  $Cd^{2+}$ -ion en een leege ionenplaats. Met toenemende concentratie aan  $Cd^{2+}$ -ionen stijgt dus ook de concentratie aan leege plaatsen en daarmee tevens het electrolytisch geleidingsvermogen. Koch en Wagner<sup>28)</sup>, die dergelijke systemen zeer uitvoerig hebben onderzocht, vonden b.v. bij 210° C. voor het specifieke geleidingsvermogen van  $AgCl$   $8.63 \cdot 10^{-5} \text{ Ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ , terwijl daarentegen  $5.19 \cdot 10^{-2} \text{ Ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$  werd gevonden bij  $AgCl$ , waarin 10 %  $CdCl_2$  was opgelost.

Dank zij dus het mee in het spel zijn van leege ionenplaatsen is er ruimschoots gelegenheid voor oplosbaarheid in vasten toestand en is de mogelijkheid geschapen voor reacties in vasten toestand. Bij de bovengenoemde voorbeelden zijn de bestanddeelen, die aan de diffusie of de reactie deelnemen, reeds alle ionen; ladinguitwisseling behoeft dus niet plaats te vinden. Anders wordt dit, wanneer atomen aan de reactie of diffusie deelnemen. Wij zullen nu in het kort op dit deelnemen van atomen ingaan.

Hoe is het b.v., indien nikkel door zuurstof wordt geoxydeerd? Ook hier moeten we in de tusschenliggende laag  $NiO$  een concentratieverval aannemen van het zich bewegende bestanddeel, in dit geval het nikkel. Aan de binnenzijde zal de laag rijk aan nikkel, aan de buitenzijde arm aan nikkel zijn. Een afwijking in het anionenrooster, hier dus het rooster der zuurstof-ionen, komt practisch niet voor, de onregelmatigheden zijn in de kationenrangschikkingen te zoeken.

Het mechanisme kunnen we ons als volgt voorstellen. Aan den buitenkant legt zich de zuurstof aan, ze neemt electronen op en het molecuul splitst zich in atomen, die door opnemen van electronen ionen worden. We kunnen ons daarbij denken, dat een zuurstofatoom eerst een electron ontvangt van het  $Ni^{2+}$ -ion, waaraan het wordt gebonden (fig. 7a). Dit ion gaat

<sup>27)</sup> Over diverse mogelijkheden van mengkristalvorming vindt men eenige goede overzichten bij: J. J. A. Ketelaar, Chem. Weekblad 32, 58, 263 (1935); 33, 648 (1936); E. J. W. Verwey, Chem. Weekblad 32, 721 (1935).

<sup>28)</sup> E. Koch en C. Wagner, Z. physik. Chem. (B) 38, 295 (1937).



daarbij in een  $\text{Ni}^{3+}$ -ion over. Op zijn beurt kan dit ontstane  $\text{Ni}^{3+}$ -ion weer een electron ontvangen van een van zijn burens, dat daarbij in een  $\text{Ni}^{3+}$ -ion overgaat, enz. (zie fig. 7b). Op soortgelijke wijze kan nog een tweede electron naar het aangelegde zuurstofatoom overgaan, waardoor dit een  $\text{O}^{2-}$ -ion wordt; hierbij ontstaat dus wederom een  $\text{Ni}^{3+}$ -ion, dat op soortgelijke wijze „naar binnen kan diffundeeren”, met welke uitdrukking we in dit geval dus geen diffusie van materie bedoelen, maar een telkens aan elkander

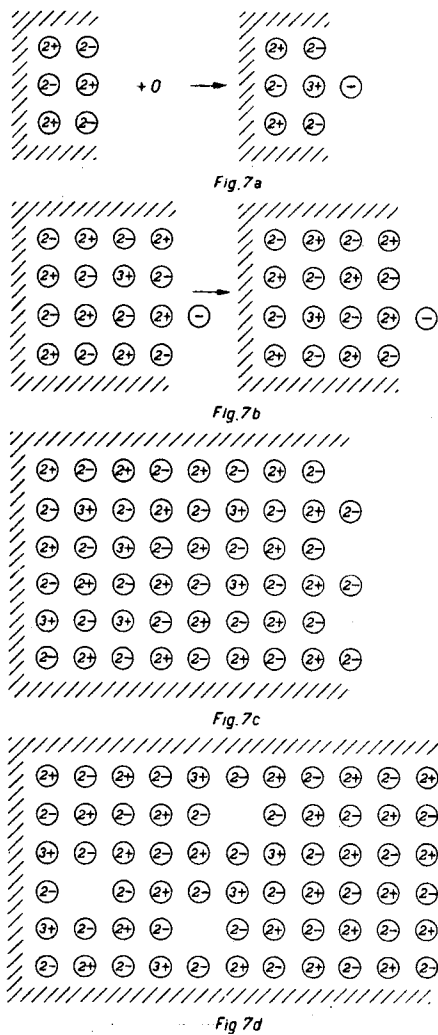


Fig. 7. Inwerking van zuurstof op nikkeloxyde.

- Een zuurstofatoom wordt aan het oppervlak gebonden, ontvangt een electron; een nikelion gaat in een  $\text{Ni}^{3+}$ -ion over.
- Doordat de ionen elkaar onderling een electron overdragen, gaat een willekeurig  $\text{Ni}^{2+}$ -ion van het rooster in een  $\text{Ni}^{3+}$ -ion over en is het aan de oppervlakte gelegen ion weer een normaal  $\text{Ni}^{2+}$ -ion geworden.
- Volgens hetzelfde mechanisme als in a en b zijn aan de oppervlakte meer zuurstofionen (dubbel negatief) gebonden en zijn in het rooster tweemaal zo veel  $\text{Ni}^{3+}$ -ionen ontstaan.
- $\text{Ni}^{2+}$ -ionen zijn naar buiten gediffundeerd en hebben plaatsen ingenomen tusschen de zuurstofionen, die aan het oppervlak waren gebonden; in het rooster zijn overeenkomstige „ionengaten” ontstaan; de  $\text{Ni}^{3+}$ -ionen zijn in het thermodynamische evenwicht ontstaan uit enkele der  $\text{Ni}^{2+}$ -ionen aan deze gaten gelegen.

overgeven van een electron, waardoor voorloopig de  $\text{Ni}^{3+}$ -ionen niet in het rooster gelokaliseerd zijn, maar op ieder oogenblik volgens de wetten van het toeval zijn verdeeld (fig. 7c). Beschouwen we nu het rechter oppervlak van het kristal in fig. 7c, dan zien we, dat

het proces niet verder kan gaan, tenzij  $\text{Ni}^{2+}$ -ionen uit het rooster naar buiten diffundeeren om de plaatsen tusschen de aangelegde zuurstofionen te bezetten, waarna een verdere opneming van zuurstof mogelijk is. Het naar buiten diffundeeren der  $\text{Ni}^{2+}$ -ionen geschiedt op soortgelijke wijze als bij het mechanisme van de electrolytische geleiding (fig. 4). Er ontstaan dus in het rooster ionengaten, waar  $\text{Ni}^{2+}$ -ionen ontbreken. Wanneer nu bij het voortdurende aan elkander doorgeven van electronen een der  $\text{Ni}^{2+}$ -ionen, welke zoo'n ionengat omringen, in een  $\text{Ni}^{3+}$ -ion overgaat, houdt het spel op. Slechts indien door opnemen van thermische energie uit de temperatuurbeweging een electron wordt gedwongen zoo'n  $\text{Ni}^{3+}$ -ion naast een  $\text{Ni}^{2+}$ -ionengat weer tijdelijk in een  $\text{Ni}^{2+}$ -ion over te voeren, begint wederom een overeenkomstige electronenverschuiving. De  $\text{Ni}^{3+}$ -ionen worden dus naast de  $\text{Ni}^{2+}$ -ionengaten gestabiliseerd. In den uiteindelijke evenwichtstoestand zullen we derhalve in het rooster ionengaten aantreffen, waar normale  $\text{Ni}^{2+}$ -ionen ontbreken, terwijl twee der, zoo'n gat omringende, nikelionen in  $\text{Ni}^{3+}$ -ionen zijn overgegaan<sup>29)</sup> (fig. 7d). Op soortgelijke wijze ontstaat  $\text{Cu}_2\text{O}$ , dat een overmaat zuurstof, of  $\text{CuJ}$ , dat een overmaat J heeft opgenomen. Het is dus niet juist te spreken van een samenstelling  $\text{Cu}_2\text{O}_{1.005}$ , men moet de formule  $\text{Cu}_{1.99}\text{O}$  gebruiken of beter nog  $(\text{Cu}^{+1.98} \text{Cu}^{2+0.01})\text{O}$ . Op deze wijze krijgt ook een verbinding als  $\text{Cu}_2\text{O}$  in het toestandsdiagram  $\text{Cu}-\text{CuO}$  of koper-zuurstof een zeker existentiegebied. Opvallend is, dat bij som-

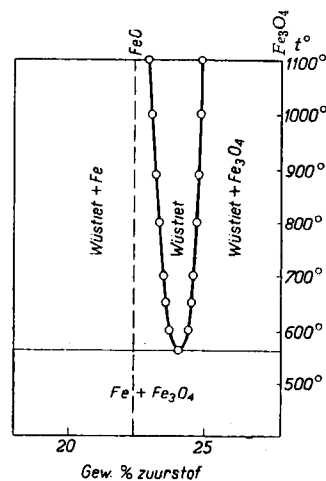


Fig. 8. Gedeelte van binair diagram ijzer-zuurstof.

mige verbindingen, b.v.  $\text{FeO}$ , het existentiegebied buiten de stoichiometrische samenstelling valt (fig. 8). De stoichiometrische verbinding  $\text{FeO}$  bestaat dus niet<sup>30)</sup>, de samenstelling ligt bij  $1000^\circ$  tusschen  $\text{Fe}_{0.96}\text{O}$  en  $\text{Fe}_{0.85}\text{O}$ , of liever tusschen  $(\text{Fe}^{3+0.08} \text{Fe}^{2+0.88})\text{O}$  en  $(\text{Fe}^{3+0.25} \text{Fe}^{2+0.625})\text{O}$ .

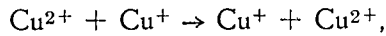
8. Het mechanisme van de electronengeleiding in halfgeleiders.

Daar bij de zoojuist beschreven processen wederom ionengaten ontstaan, neemt het electrolytisch geleidingsvermogen toe. In dit geval echter neemt speciaal ook het *electronisch geleidingsvermogen* toe en wel omdat door het voorkomen van ionen van dezelfde soort, doch van verschillende waardigheid, op kristal-

<sup>29)</sup> J. H. de Boer en E. J. W. Verwey, Proc. Phys. Soc. 49, extra part 59 (1937).

<sup>30)</sup> E. R. Jette en F. Foote, J. chim. phys. 1, 29 (1933).

lografisch gelijkwaardige plaatsen een mechanisme mogelijk is, dat chemisch kan worden geformuleerd, als b.v.



het mechanisme dus, waarbij de ionen elkander electronen kunnen doorgeven, zonder dat daardoor iets wezenlijks in het rooster verandert.

Bovenstaande voorwaarde blijkt de voorwaarde te zijn voor electronische halfgeleiders<sup>29)</sup>. Een bijzonder mooi voorbeeld is de stof  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , waarin ferro- en ferri-ionen op kristallografisch gelijkwaardige plaatsen naast elkaar voorkomen<sup>31)</sup>; het geleidingsvermogen is zeer groot, de specifieke weerstand bedraagt n.l. slechts  $\rho = 10^{-2}$  Ohm.cm, terwijl b.v. het analoge

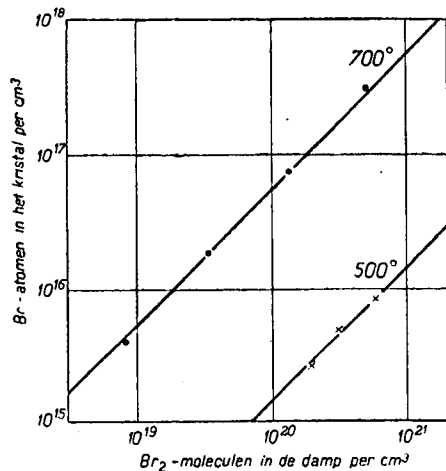


Fig. 9. Oplosbaarheid van  $\text{Br}_2$  in kaliumbromide. (E. Mollwo, Ann. Physik 29, 394 (1937)).

$\text{Mn}_3\text{O}_4$ , waarin wel twee soorten Mn-ionen voorkomen, n.l.  $\text{Mn}^{2+}$  en  $\text{Mn}^{4+}$ , maar niet op kristallografisch æquivalente plaatsen, een slechte geleider is<sup>31)</sup>.

Het zag er een tijdlang naar uit<sup>32)</sup>, alsof bij binaire verbindingen een stoichiometrische overmaat aan electronegatieven partner, of liever, een stoichiometrische ondermaat van den electropositieven partner, alleen zou kunnen voorkomen bij die verbindingen, waarin het positieve ion inderdaad in een hooger trap van waardigheid kan worden gebracht, dus bij cuproverbindingen, die  $\text{Cu}^{2+}$ -ionen kunnen bevatten, enz.

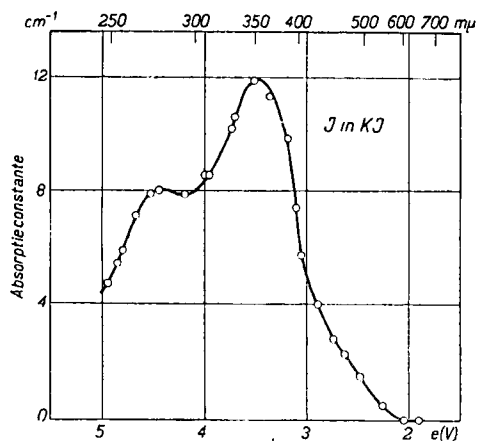


Fig. 10. Lichtabsorptie van jodium, dat in KJ is opgelost. (E. Mollwo, Ann. Physik 29, 394 (1937)).

<sup>31)</sup> E. J. W. Verwey en J. H. de Boer, Rec. trav. chim. 55, 531 (1936).

<sup>32)</sup> J. H. de Boer, Chem. Weekblad 32, 106 (1935).

Sindsdien is echter in het laboratorium van Pohl in Göttingen gebleken<sup>33)</sup>, dat ook een stof als KJ of KBr een overmaat jodium, resp. broom kan oplossen en daardoor ook het vermogen kan krijgen, den electrischen stroom door middel van electronengeleiding te transporteren. Verreweg het meeste jodium of broom is daarbij in moleculaire vorm opgelost, de oplosbaarheid is b.v. evenredig met den druk (fig. 9), terwijl het absorptiespectrum (fig. 10) zeer sterk herinnert aan dat van jodium of broom, dat aan  $\text{CaF}_2$ -oppervlakken is geadsorbeerd<sup>34)</sup> (fig. 11). Bij het oplossen in het kristal wordt energie verbruikt, de oplosbaarheid neemt bij stijgende temperatuur toe (fig. 12). In het kristal stelt zich wederom een even-

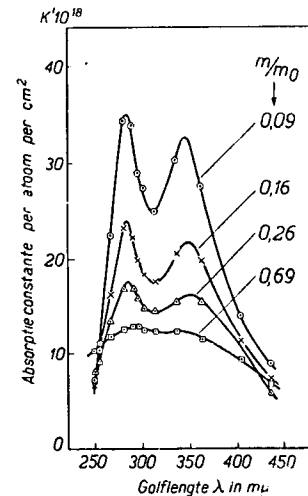


Fig. 11. Lichtabsorptie van jodium, dat aan  $\text{CaF}_2$  is geadsorbeerd.

wicht in, n.l. tusschen de opgeloste moleculen en opgeloste atomen. Deze laatste zijn verantwoordelijk voor de electronische geleiding; daar de concentratie aan atomen met den wortel uit de concentratie aan moleculen toeneemt, neemt ook het geleidingsvermogen toe met den wortel uit de concentratie aan opgelost halogeene (fig. 13). We moeten ons bij het opnemen van

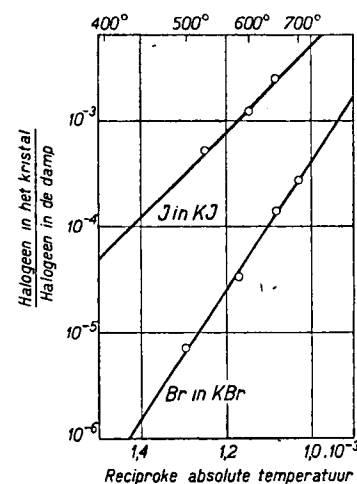
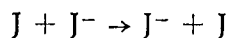


Fig. 12. Temperatuurafhankelijkheid van den verhoudingsfactor halogeene in het kristal halogeene in de damp (E. Mollwo, Ann. Physik 29, 394 (1937)).

<sup>33)</sup> E. Mollwo, Ann. Physik 29, 394 (1937).

<sup>34)</sup> J. H. de Boer en J. F. H. Custers, Z. physik. Chem. (B) 21, 208 (1933); J. F. H. Custers en J. H. de Boer, Physica 1, 265 (1934).

een zogenaamde overmaat aan halogeenatomen weer voorstellen, dat een aantal positieve  $K^+$ -ionen ontbreekt en dat naast ieder daardoor ontstaan ionengat een der jodiumionen in een jodiumatoom is overgegaan <sup>35</sup>) (fig. 14); het geleidingsmechanisme is daarbij volgens de chemische formulering:



te schrijven.

9. Verbindingen met een overmaat aan electropositief bestanddeel.

Tot dusverre spraken we slechts over een overmaat aan electropositief bestanddeel. Nog een enkel

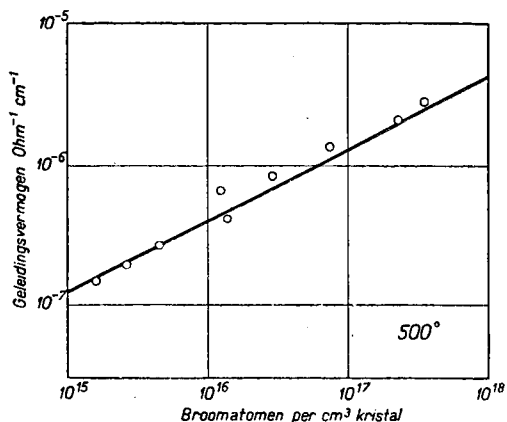


Fig. 13. Geleidingsvermogen van broomhoudend kaliumbromide als functie van de broomconcentratie bij 500°. (E. Mollwo, Ann. Physik 29, 394 (1937)).

woord over een overmaat aan electropositief bestanddeel. In KCl kan extra kalium worden opgelost; de oplosbaarheid is recht evenredig met den druk aan kaliumdamp buiten het kristal (fig. 15), ze neemt echter met stijgende temperatuur minder snel toe dan de

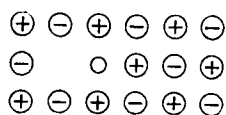


Fig. 14. Schematische voorstelling van een kalium-ionengat met een neutraal jodiumatoom in kaliumjodide.

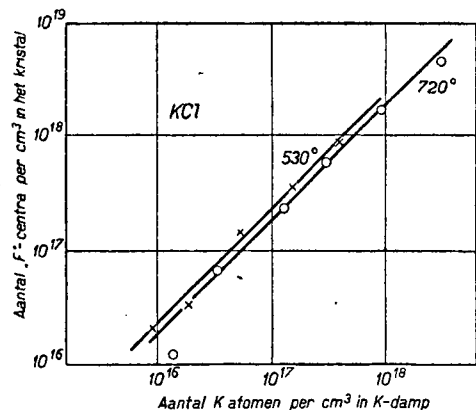


Fig. 15. „Oplosbaarheid van kalium in kaliumchloride als functie van de concentratie der kaliumatomen in den damp. (H. Rögner, Ann. Physik 29, 386 (1937)).

<sup>35</sup>) J. H. de Boer en E. J. W. Verwey, Proc. Phys. Soc. London 49, extra part, 59 (1937).

dampdruk <sup>36</sup>) (fig. 16) (positieve oploswarmte) van gasvormige atomen. Het KCl wordt daarbij diepblauw gekleurd, NaCl wordt door overmaat aan Na geel gekleurd. Het beeld, dat we ons van dit oplossen moeten maken, is het volgende: in het rooster ontbreekt een aantal negatieve ionen; ter plaatse van deze holten bevindt zich een electron, dat dus in een halogeenionenholtte en aan de zich daaromheen bevindende zes natriumionen gemeenschappelijk is gebonden <sup>37</sup>) (fig. 17). De electronengeleiding ontstaat, doordat dit electron naar een  $Na^+$ -ion van het rooster gaat, dit tot atoom maakt, vervolgens weer naar een volgend ion

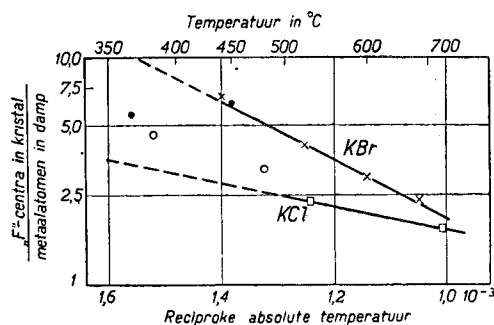
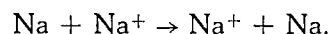


Fig. 16. Temperatuurafhankelijkheid van den verhoudingsfactor concentratie „F”-centra in het kristal concentratie metaalatomen in damp (H. Rögner, Ann. Physik 29, 386 (1937)).

gaat, enz., totdat het weer tijdelijk in rust komt in een halogeenionenholtte. De chemische formulering van dit geleidingsmechanisme kan luiden:



Daar het aanwezig zijn van op boven beschreven wijze gebonden alkaliatomen in het rooster (electronen in halogeenionenholtten) aanleiding geeft tot zeer karakteristieke verkleuringen van de desbetreffende kristallen (zie boven), worden deze centra wel kleurcentra genoemd („F”-centra naar 't Duitsche „Farbzentren”). Het moge hier worden opgemerkt, dat telkens wanneer een bepaalde verbinding een samenstelling bezit, welke van de eenvoudig stoechiometrische afwijkt, de desbetreffende verbinding sterk gekleurd is.

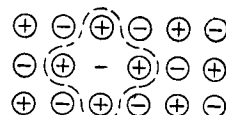


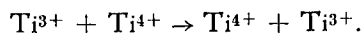
Fig. 17. Schematische voorstelling van een „F” centrum in een kristal van een alkalihalogenide.

Bij vele andere stoffen vindt men iets dergelijks, we noemen ZnO, CdO,  $Ag_2S$ , enz.  $TiO_2$  is, wanneer het stoechiometrisch is samengesteld, een voortreffelijke isolator (specifieke weerstand  $\rho = 2 \times 10^{24}$  Ohm.cm); indien het partiël wordt gereduceerd, wordt het diepblauw tot zwart en de specifieke weerstand kan dalen tot  $\rho = 2 \times 10^{-1}$  Ohm.cm. We moeten ons

<sup>36</sup>) H. Rögner, Ann. Physik 29, 386 (1937).

<sup>37</sup>) J. H. de Boer, Rec. trav. chim. 56, 301 (1937); verg. ook: J. H. de Boer, Elektronenemission und Adsorptionserscheinungen, Leipzig 1937, hoofdstuk X; en verder de discussie tijdens de conferentie in Bristol in 1937, verg. Proc. Phys. Soc. 49, extra part, 36 (1937); verg. voorts J. H. de Boer, Ned. Tijdschr. v. Natuurk. 4, 284 (1937). R. W. Gurney en N. F. Mott, Trans. Faraday Soc. 34, 506 (1938).

hier voorstellen, dat in het rooster zuurstofionen ontbreken en naast de daaraan beantwoordende ionengaten tweemaal zoveel  $Ti^{4+}$ -ionen in  $Ti^{3+}$ -ionen zijn overgegaan, resp. zich twee electronen in zoo'n zuurstofionengat bevinden.



10. *Veranderingen in het soortelijk gewicht: „subverbindingen”.*

Indien door het opnemen van een overmaat aan een van de twee bestanddeelen in het rooster ionengaten ontstaan en de onderlinge afstanden van de overige ionen niet veranderen, moeten we verwachten, dat het specifieke gewicht afneemt. Inderdaad is dit in verschillende gevallen waargenomen. Zoo kan b.v. in BaO een stoichiometrische overmaat van 1.45 atoomprocent barium worden opgenomen, waardoor rood bariumoxyde ontstaat. De roosterafstanden veranderen daarbij blijkbaar niet; doordat er zuurstofionen uit het rooster verdwijnen, neemt de dichtheid af. Schriël<sup>38)</sup> nam waar, dat, terwijl de BaO-kristallen in zuiveren toestand een dichtheid 5.39 bezaten, de roode kristallen slechts een specifiek gewicht van 5.36 bleken te hebben.

Zeer illustratief is in dit verband het  $CaF_2$ , waarin een overmaat calcium is opgelost, hetgeen hier op dezelfde wijze geschiedt als bij NaCl; fluorionen verdwijnen uit het rooster en electronen worden op de door hen achtergelaten plaatsen gebonden. Mollwo<sup>39)</sup> vond ook hier, dat het aantal calciumionen, dat op deze wijze kan worden opgenomen, de oplosbaarheid van calcium dus, sterk toeneemt bij stijgende temperatuur (fig. 18). Bij een opneming van ongeveer 10% (bij 1150° C) vindt hij een daling van de dichtheid van 3.187 naar 3.124. Zeer interessant is het nu, dat in de rechte lijn van fig. 18 vol-

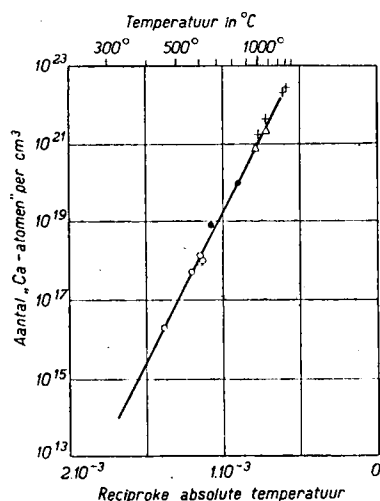


Fig. 18. „Oplosbaarheid” van Ca-atomen in  $CaF_2$ . (E. Mollwo, Nachr. Ges. Wiss. Göttingen 1, 79 (1934)).

komen passen eenige meetpunten, die aan een onderzoek van Wöhler en Rodewald<sup>40)</sup> zijn ontleend. Het bovenste punt van deze lijn is een preparaat, dat door Wöhler en Rodewald bij 1430° C

is gemaakt en dat volgens chemische analyse de samenstelling  $CaF_{1.005}$  heeft, practisch dus  $CaF$ , calciumsubfluoride is. Indien we uit  $CaF_2$  één fluorion wegnemen en de afstanden in het rooster gelijk laten, kunnen we direct uitrekenen, wat de dichtheid van het ontstane product moet worden, we vinden 2.4. Opvallend is het, dat Wöhler en Rodewald voor hun subfluoride de dichtheid 2.305 opgeven.

Het z.g. subfluoride is dus niet anders dan een punt in de reeks van calciumfluorides, waarin een overmaat calcium is opgelost, resp. fluor is verwijderd. De moderne methoden om een overmaat alkalimetaal in de roosters van hun verbindingen op te lossen, zijn inderdaad identiek aan de oude methodes om subverbindingen te bereiden.

Het is nu weer opmerkelijk, dat juist omstreeks het oprichtingsjaar onzer vereeniging uitvoerige onderzoekingen werden gedaan over dergelijke subverbindingen en heftig werd gestreden over de vraag, of subverbindingen bestaan of niet. Ik vermeld slechts, dat b.v. Guntz<sup>41)</sup> in 1903 een bariumsubchloride en een lithiumsubchloride beschreef. We zijn tegenwoordig geneigd te zeggen, dat ze als afzonderlijke phase niet bestaan, doch dat het verbindingen zijn, die van de stoichiometrische samenstelling in zooverre afwijken, dat ze een ondermaat aan electronegatief bestanddeel bevatten, welke afwijking in bijzondere gevallen zoover kan gaan, dat ons weer een eenvoudige stoichiometrische samenstelling wordt voorgespiegeld<sup>42)</sup>.

Intusschen is het opvallend, dat de verschillende richtingen van onderzoek, die omstreeks 1903 geheel onafhankelijk van elkander werden beoefend, n.l. de bestudeering van electronische geleiders, waarmee ik heden ben begonnen, het onderzoek van Haber en Tollutzko over de wet van Faraday bij vast  $BaCl_2$ , onderzoekingen omtrent toestandsdiagrammen, welke op het bestaan van een groot existentiegebied van vaste verbindingen wezen, dus van een eigenaardige oplosbaarheid in vasten toestand en tenslotte de strijd over het al dan niet bestaan der subverbindingen, heden, dus na 35 jaren, uit één gezichtspunt kunnen worden bekeken. Dit gezichtspunt is, kort gezegd: *atomaire onregelmatigheden*, of, zoo U wilt, nog korter: *ionengaten*. Dank zij de ionengaten is er electrolytische geleiding, electronische geleiding, diffusie, reactie in vasten toestand, mengbaarheid of oplosbaarheid in vasten toestand. Zonder ionengaten zouden we met een stof als NaCl, als ideaal opgebouwd kristal, niets anders kunnen doen dan er een mooie Röntgenopname van maken; de stoffen zouden echter niet tot reacties zijn te brengen.

Wij eindigen dit overzicht met de opmerking, dat het in onzen tijd, waarin we klagen over de zeer ver gevoerde differentiatie van onze wetenschap, verheugend is te ervaren, dat er na 35 jaar onderzoek op bepaalde gebieden toch ook coördinatie is te bespeuren.

Eindhoven, April 1938.

<sup>38)</sup> M. Schriël, Z. anorg. allgem. Chem. 231, 313 (1937).

<sup>39)</sup> E. Mollwo, Nachr. Ges. Wiss. Göttingen 1, 79 (1934).

<sup>40)</sup> L. Wöhler en G. Rodewald, Z. anorg. allgem. Chem. 61, 54 (1909).

<sup>41)</sup> A. Guntz, Bull. soc. chim. (3) 29, 490, 1903; Compt. rend. 117, 732 (1903).

<sup>42)</sup> Deze opmerking heeft natuurlijk alleen betrekking op den vasten toestand; gasvormige moleculen  $CaF$ ,  $MgF$  enz. kunnen evenals radicalen wel degelijk bestaan.

## BOEKAANKONDIGINGEN.

663: 54(021)

Handbuch der Lebensmittelchemie, begründet von A. Bömer, A. Juckenack, J. Tillmans, herausgegeben von A. Juckenack, E. Bames, B. Bleyer, J. Grossfeld. Siebenter Band: Alkoholische Genussmittel; mit 115 Abb., Berlin, J. Springer, 1938, XV + 828 pp., 25 × 17 cm, RM. 99.—, geb. RM. 103.50.

Dit zevende deel van het groote handboek, dat bestemd is de plaats in te nemen, die „König“ zoo lang vervulde, behandelt de alcoholische dranken bier (139 blz.), wijn (367 blz. waaronder vruchtenwijn) en „brandewijnen“ d.i. sterke dranken (222 blz.). Aan deze behandeling gaat een hoofdstuk vooraf over gist en alcoholische gisting. Uitvoerig wordt bij ieder van de bovengenoemde dranksoorten de Deutsche wetgeving uiteengezet, terwijl aan het slot de buitenlandsche bepalingen betreffende alcoholische dranken en ook azijn (dat overigens in dit deel echter niet is opgenomen) samengevat worden. De inhoud van onze wijn-, bier- en azijnbesluiten wordt hierbij ook in het kort vermeld. Wat het Wijnbesluit betreft, is het jammer, dat ofschoon de herzieningen van 24 Januari 1930 en 25 April 1935 wel zijn genoemd, de bepalingen betreffende het gehalte aan zwaveligzuur van wijn en het alcoholgehalte van port, enz. uit het ongewijzigde besluit zijn overgenomen.

Het boek, dat evenals alle voorafgaande deelen den indruk maakt, met groote zorg te zijn bewerkt, zal uiteraard eerst in de praktijk zijn bestaansrecht kunnen bewijzen. Het is te hopen, dat de vier nog resteerende deelen (4, 5, 8 en 9) niet lang meer op zich zullen laten wachten, want het is met een handboek in den regel zóó, dat het — ook wat de reeds verschenen deelen betreft — eerst algemeen geraadpleegd wordt, wanneer het volledig is.

G. J. van Meurs.

\* \* \*

539.1 : 92C

Eve Curie, Madame Curie, N. R. F. Gallimard, Paris 43, Rue de Beaune, 1938, 311 pp., 14 × 21 cm/25 frs.

De levensbeschrijving van Mevrouw Curie door haar jongste dochter is, in Frankrijk, het eerst in afleveringen in het tijdschrift „Marianne“ gepubliceerd. Dit verklaart, waarom deze uitgave in boekvorm zoo lang na de Nederlandsche bewerking het licht heeft gezien.

Door laatstgenoemde uitgave is het werk van Eve Curie in ons land reeds in ruimen kring bekend geworden en in allerlei bladen uitbundig geprezen. Deze lof is volkomen verdiend. De geschiedenis van Mevrouw Curie wordt ons verteld op een wijze, die niet alleen de bewondering, welke ieder, die belang stelt in natuurwetenschap, voor deze bijzondere vrouw koestert, nog zal doen toenemen, maar die tevens bewondering wekt voor de schrijfster, die van het leven van haar moeder zulk een boeiend verhaal heeft weten samen te stellen. Niet alleen het echtpaar Curie leeren wij door dit boek kennen, ook met het Polen van vóór den oorlog, de toestanden op universitair gebied in Parijs en zooveel andere zaken worden wij al lezende vertrouwd gemaakt. Het boek heeft niet overal dezelfde waarde: de chronologische volgorde der gebeurtenissen komt, vooral op het laatst, wel eenigszins in het gedrang en de sensationele bijzonderheden bij en na den dood van Pierre Curie, vader van de schrijfster toch, al was zij bij zijn dood te jong, om zich hem later te kunnen herinneren, hadden beter weggelaten kunnen worden. Aan den totalen indruk, dien het boek maakt, doen deze kleine bezwaren echter niet af.

Pierre Curie en later Mevrouw Curie hebben van het officiële Frankrijk aanvankelijk veel tegenkating ondervonden. Toch is Mevrouw Curie, als opvolgster van haar man, tot hoogleeraar aan de Sorbonne benoemd. Men vraagt zich af, of Mevrouw Curie in ons land in dezen

tijd méér gewaardeerd zou zijn. Zou men deze (immers gehuwde) vrouw, aan wie 10 belangrijke prijzen, waaronder 2 Nobelprijzen, 16 wetenschappelijke medailles en over de 100 eereidmaatschappen en eere-doctoraten zijn toegekend, niet naar haar huisgezin hebben verwezen, in plaats van haar een positie te geven, waarin zij haar groote gaven in dienst kon stellen van de wetenschap?

G. J. van Meurs.

\* \* \*

637.4(021)

Dr. J. Grossfeld, Handbuch der Eierkunde, J. Springer, Berlin, 1938, 25 × 17 cm, VII + 375 pp., 45 Abb., RM. 27.—, geb. RM. 28.50.

De schrijver, die ook het hoofdstuk „eieren“ bewerkt heeft in het derde deel van het nieuwe „Handbuch der Lebensmittelchemie“, heeft de geweldige taak op zich genomen alles, wat op het gebied van vogel-, vooral kippen-eieren uit een voedingsoogpunt van belang kan zijn, te verzamelen, te ordenen en onder één gezichtspunt te brengen. Deze verzamelarbeid maakte het noodig, een groot aantal tijdschriften en boeken in allerlei talen kritisch door te lezen. Het resultaat van dit moeizame werk, dat vele jaren geduurd heeft, is dit gedegen handboek geworden, dat in 6 deelen gesplitst is, waarin achtereenvolgens worden behandeld: physiologie en morphologische bouw van de eieren, samenstelling, gedrag bij bewaring, verteerbaarheid, voedings- en genotwaarde, Deutsche gevogelte- en eierenhandel, onderzoek van eieren en ei-producten. Het werk is voorzien van een groot aantal tabellen en zeer talrijke literatuurverwijzingen, die er getuigenis van afleggen, met hoeveel nauwgezetheid de schrijver zijn pionierstaak heeft verricht. Ook aan het werk van Nederlandsche onderzoekers op dit interessante gebied is behoorlijk recht gedaan.

Aan voedingsmiddelscheikundigen en -physiologen, die zich meer in het bijzonder voor eieren interesseeren, kan dit ook typographisch uitstekend verzorgde boek ten zeerste worden aanbevolen.

G. J. van Meurs.

\* \* \*

539.1 : 92C

Madame Curie, haar leven en werk, verteld door haar dochter Eve Curie. Geautoriseerde bewerking uit het Fransch van Willy Corsari, tweede druk, H. P. Leopold's Uitg. Mij. N.V., Den Haag, 1937, 405 pp., 15 × 21 cm, ing. f 3.75, geb. f 4.90.

Deze Nederlandsche bewerking ziet er, wat bladspiegel en druk betreft, aantrekkelijker uit dan de hierboven besproken Fransche uitgave. Bovendien is de tekst verlicht met 8 fraaie platen naar origineele foto's, terwijl de Fransche uitgave slechts één, maar dan ook een heel mooi, portret van Mevrouw Curie als titelplaat bevat. Des te meer is het te betreuren, dat op de bewerking zooveel aanmerkingen zijn te maken. Eigenlijk is het woord „bewerking“ onjuist, daar de Fransche tekst vrijwel letterlijk gevolgd is. Alleen zijn hier en daar kleinere of grotere stukken weggelaten, waaronder ook brieven, die soms aardige trekjes geven over de hoofdpersonen van het werk.

Voor den leek heeft de bekende letterkundige Willy Corsari ongetwijfeld een aangenaam leesbaar boek geleverd, maar de natuur- en scheikundig onderlegde lezer stoot zich helaas telkens aan onbeholpen vertalingen van soms zeer bekende vaktermen. Eve Curie heeft voor haar technische uitdrukkingen zeker de hulp ingeroepen van haar zuster, Mevrouw Joliot; Willy Corsari heeft gemeend, de vertaling wel zonder deskundige hulp af te kunnen. Minder opvallend, maar daarom niet minder erg is, dat de vertaalster hier en daar woorden verkeerd gelezen heeft of wel, ten onrechte op haar kennis van het Fransch vertrouwend, de hulp van een dictionnaire heeft versmaad, waardoor ongelukken niet zijn uitgebleven. Ten

bewijze van een en ander geef ik hier een kleine bloemlezing uit vele van de geconstateerde uitglijdingen: mathématiques: mathematica; tubes à essais: reageerbuisjes met proeven; Faculté des Sciences: Wetenschappelijke Faculteit; aciers: metalen; préparateur: amanuensis (P. Curie, Debiernel!); un pour cent de radium: een honderdste gram radium; charge électrique: elektrische stroom; en particulier: geheel alleen; dosage de l'émanation: samenstelling van de emanatie; l'autopsie, qui eût complété...: de sectie, die... zou hebben gecompliceerd; mouvement dans nos idées sur l'électricité: omwenteling in onze ideeën door de electriciteit; globules blancs et rouges: witte en roode bloedlichamen; moelle osseuse: ruggemerg.

Ref. heeft zich ervan overtuigd, dat deze slordigheden in den inmiddels verschenen 4den druk niet zijn verbeterd. Moge de Uitgeefster er alsnog toe besluiten, een eventueelen volgenden druk van dit volgens het prospectus „op voortreffelijke wijze” uit het Fransch bewerkte boek zorgvuldig te laten herzien. Het werk van Eve Curie en de groote figuur, die er het onderwerp van is, eischen, dat ook de vertaling met de grootste nauwkeurigheid geschiedt.

G. J. van Meurs.

54(075.3)

Scheikunde voor het middelbaar en voorbereidend hooger onderwijs, door Dr. A. La Fleur en Dr. J. H. v. d. Horst, Deel I. Grondbeginselen. U. M. Tjeenk Willink Zwolle (1937), 108 pp., 15 × 23 cm., geïllustreerd.

Het „begin” is bij het scheikunde-onderwijs altijd het moeilijkst. Het doet prettig aan, wanneer men kennis maakt met een leerboek als dat van La Fleur en van der Horst, die zich juist zooveel moeite hebben gegeven om direct de hoofdlijnen scherp aan te geven.

In dit opzicht is overigens het begin van hoofdstuk I niet heelemaal bevredigend, vooral ook § 8 zou nog eens wat omgewerkt kunnen worden. Zeer overzichtelijk is de bespreking van zuren, basen en zouten, alsook het hoofdstuk over de wet van Avogadro en de afleiding van allerlei formules, atoomgewichten e.d.

In een afzonderlijk boekje van 10 blz. hebben de schrijvers een aantal vragen en vraagstukken verzameld, gerangschikt naar de hoofdstukken van den tekst. Het boek is verlicht met een 40-tal origineele, duidelijke schetsen. De uitgevers zijn erin geslaagd de bruikbaarheid van het boek te accentueeren door een opvallend verzorgde typografie.

Een leerboek dat ik warm kan aanbevelen.

H. A. J. Pieters.

\* \* \*

544.4 : 623.459(022)

Het aantonen van oorlogsgassen, door Dr. A. P. J. Hoogeveen, adjunct-chef van het scheikundig laboratorium van het staatsbedrijf der artillerie-inrichtingen, leeraar aan de militaire gasschool. No. 14 der „Mededeelingen van het scheikundig laboratorium van het staatsbedrijf der artillerie-inrichtingen” onder redactie van Ir. A. J. der Weduwen, technoloog bij de artillerie-inrichtingen. Rijksuitgeverij, Dienst van de Nederlandsche Staatscourant, 1938, 154 pp., eenzijdig bedrukt, 13 fig., 15½ × 22 cm, f 1.80.

In druk verschijnt hierbij de handleiding voor het aantonen van strijdgassen, zooals deze reeds jaren in gebruik is bij de militaire gasschool te Utrecht. Tevens is opgenomen een uitgewerkt schema voor de inrichting van een practicum waarbij men door middel van talrijke proeven kennis maakt met de chemische strijdmiddelen eenerzijds (eigenschappen van oorlogsgassen, rook- en nevelvormers, brandstichtende middelen), de beschermingsmiddelen anderzijds (eigenschappen van actieve kool, keuring

van gasmaskerventielen). Hierom en vooral om de gedetailleerde bespreking van aan de praktijk getoetste reacties op een groot aantal oorlogsgassen is dit boekje onmisbaar voor hen die zich praktisch bekwamen op dit gebied in het kader van gasbeschermingsdiensten.

Aan de in dit blad gepubliceerde methode-Dijkstra is een apart hoofdstuk gewijd.

Zeer praktisch voor de inrichters van een practicum zijn de in het boekje opgenomen reagentialijsten.

H. van Olphen.

\* \* \*

548.73 : 546.3(022)

C. G. James, Crystals and the Crystal Structure of Metallic Compounds. The Draughtsman Publishing Co. Ltd., 96 St. George's Square, Londen S.W. 1, 1937, 21 × 14 cm, 84 pp., 56 fig., 3 s.

Het schrijven van een kort elementair overzicht over een of ander onderwerp is steeds een hachelijke onderneming, maar vooral wanneer men niet voor vakgenooten schrijft. Dat het bovengenoemde — door The Association of Engineering and Shipbuilding Draughtsmen uitgegeven — boekje nog leesbaar is, mag dan ook een wonder heeten, als men bedenkt, dat behalve de beginselen der Röntgenanalyse ook het makroskopische en het mikroskopische onderzoek van kristallen, alsmede de fasenleer ter sprake komen. Dit is te danken aan het feit, dat de meeste plaats gegeven is aan de bespreking van het mikroskopische onderzoek van metalen, dat met vele mikrofoto's toegelicht, direct spreekt. Voor het eigenlijke onderwerp de kristalstructuur van metaalverbindingen bleef echter geen ruimte over.

Aangezien bij de behandeling der verschillende fundamentele begrippen weinig gestreefd is naar exactheid (o.a. bij de allotropie), kan het ontstaan van verkeerde denkbeelden bij hen, voor wie dit boekje geschreven is, in de hand gewerkt worden; mocht het hen opwekken tot verdere studie, dan zullen deze misvattingen echter wel gecorrigeerd worden.

Voor chemici heeft het boekje weinig beteekenis.

R. Schmidt.

\* \* \*

663.85/86(022)

Wenken voor de bereiding van limonadesiropen, limonadegazeuse enz., N.V. Polak & Schwarz's Essencefabrieken, Hilversum en Zaandam, 1938, 15 × 21 cm, 104 pp. Niet in den handel.

Het verschijnen van het nieuwe Jam- en Limonadebesluit (Staatsblad 7 September 1937 nr. 854) was aanleiding voor de firma Polak & Schwarz om die gedeelten uit het besluit, welke voor haar klanten van belang zijn, op een duidelijke wijze weer te geven en toe te lichten. De verschillen tusschen het oude en het nieuwe besluit zijn met nadruk vermeld. Het nieuwe besluit is tenslotte in den vorm van een tabel gebracht.

Van de gelegenheid werd gebruik gemaakt om recepten te geven voor de bereiding van limonadesiropen e.d., welke aangepast zijn aan het nieuwe besluit. De recepten berusten natuurlijk op de eigen producten.

De uitgave wordt afgerond door eenige algemeene wenken voor het hanteeren der grondstoffen, waarbij uiteraard groote nadruk wordt gelegd op de noodzakelijkheid van steriel werken. Dit boekje zal zeker een gunstig onthaal vinden, waartoe ook het prettige uiterlijk bijdraagt.

R. Schmidt.

## CHEMISCHE KRINGEN.

*Chemische Kring Eindhoven, den Bosch e.o.* In de vergadering van 13 Mei 1938 werd het onderwerp behandeld „In hoeverre is vernieuwing van het chemie-onderwijs op de middelbare scholen mogelijk?”



Eerste spreker was Prof. Dr. A. E. van Arkel uit Leiden. Spreker gaf een uiteenzetting van zijn opvattingen betreffende het onderwijs in de chemie overeenkomstig zijn vroegere publicaties over dit onderwerp (Chem. Weekblad 31, 771 (1934), 32, 358, 541 (1935), 33, 282 (1936) en zooals deze belichaamd zijn in het met zijn medewerking verschenen leerboek (van Arkel en Snijder, Leerboek der scheikunde, gegrond op atoommodel en periodiek systeem, Noordhoff, Groningen 1936).

Spreker vond hierbij gelegenheid op te merken, dat later inzicht en praktische ervaring met hun methode de auteurs tot de overtuiging gebracht hadden, dat de opzet niet te revolutionair was, maar dat integendeel misschien nog te veel concessies waren gedaan aan oudere opvattingen, dat met name de inleiding nog aanmerkelijk bekort zou kunnen worden om het periodiek systeem spoediger ter sprake te kunnen brengen. Anderzijds bestreed hij op grond van opgedane ervaring, dat het gebruik van electrostatische begrippen ernstige moeilijkheden zou geven, vooral niet, wanneer een betere aansluiting aan het natuurkunde-onderwijs verkregen kan worden.

Tweede spreker was Dr. W. H. van Mels, Eindhoven. Tegen den leergang der scheikunde, gegrond op atoommodel en periodiek systeem, ontwikkelde spreker de volgende bezwaren. In de eerste plaats noemde hij het noodzakelijk, dat het scheikunde-onderwijs gegrond werd op een langdurigen experimenteelen opbouw, waarbij de materie nog als materie in den zin van Dalton werd aanvaard. Zonder overijling moet daarbij tevens de chemie als kennis van de eigenschappen der stof, met groeiend inzicht in den aard der verschillende elementen en hun voornaamste verbindingen, worden verworven.

De leergang der natuurkunde, die pas in klasse 5 H.B.S. de elektrische verschijnselen wat diepgaand behandelt, is nog niet zoo gevorderd, dat vóór dien tijd zonder gevaar van oppervlakkige napraterij reeds naar de diepte kan worden afgestoken.

De H.B.S. leidt niet alleen op voor de Universiteit en de T.H.S., ook M.T.S.'ers en eventueel praktische analisten dienen er een grond van verstaanbare, bruikbare kennis aan te ontleenen. Het lijkt spr. ondoenlijk, den leerlingen de voorloopige onjuiste beschouwing der basen en zuren daarbij te onthouden.

Het titreerpracticum, de analyse, vraagt om betrouwbare en vaak gerepeteerde grondslagen, die, bij een te algemeene behandeling, voor de minder-begaafde leerlingen z.i. dreigt te gaan ontbreken.

Spr. wijst op het zoojuist gereed gekomen „rapport-Bolkestein”, waarin verschillende „vooraanstaande” leeraren van het gymnasium en middelbare onderwijs zich in gelijken zin als hij uitspreken voor een dergelijke voorloopige, stoffelijk gecentreerde behandeling, waarop, als keuze-onderwerp, zoo halverwege de 5e klas een terugblik kan worden geslagen uit het standpunt, dat door Prof. van Arkel en Dr. Snijder als uitgangspunt wordt gebruikt. Is het niet juist, dat de daar gegeven eenheid in het bijzonder hem of haar, die tot nu toe de wat uiteenliggende feiten moest machtig worden, het meest moet treffen? Vergt ook de nieuwe behandeling niet een sterk memoriseeren, zij het aan de hand van het streng vastgehouden periodiek systeem, door hem of haar, die de stoffen, waarvan de eigenschappen zoo fundamenteel worden verklaard, nog niet in haar dagelijksche karakter heeft leeren kennen.

Voor het laatste is ook tijd nodig, en een tijd, die naast de noodzakelijke oefening voor vraagstukken enz. niet zoo ruim overblijft, dat een diepgaande, zij het ook zéér fundamenteele en „einheitliche” studie daarnaast mogelijk is.

En waarom mag dan niet aan de academie de taak blijven voorbehouden, om alle experimenteële kennis van haar kant als in dit leerboek te doorlichten?

Wel gaf spreker gaarne toe, dat het periodiek systeem zelve in het gymnasium en middelbaar onderwijs méér tot zijn recht diende te komen, dan in het onderwijs tot nu toe meestal geschiedt.

Na de pauze volgden duplieken van beide sprekers, terwijl door de aanwezige leeraren nog verschillende meeningen geuit en vragen werden gesteld, die door de sprekers werden beantwoord.

### PERSONALIA, ENZ. \*)

Aan de Universiteit van Amsterdam zijn bevorderd tot apotheker de dames C. W. de Boer en E. le Coultre en de

\*) Berichten voor deze rubriek zijn steeds welkom.

heeren W. E. Bouman, Ir. Th. Gijsinck, T. B. S. Goeyn en Dr. L. M. F. van de Lande.

Prof. Dr. I. M. Kolthoff is benoemd tot corresponderend lid der Sociéte royale des lettres et des sciences de Bohême.

Dr. B. Vis is met ingang van 1 Augustus 1938 benoemd tot scheikundige bij de Algemeene Kunstzijde-Unie te Arnhem.

Ir. A. W. Swets is benoemd tot scheikundige aan het Bedrijfslaboratorium voor grondonderzoek te Groningen.

Aan de Middelbare Technische School „Amsterdam” te Amsterdam, zijn geslaagd voor het eindexamen der afdeling „chemische techniek”, de heeren H. J. H. van Asperen, A. G. Determann, A. Eissenloeffel, D. L. Ingelse, A. G. Nijmeijer, J. van Olmen, J. G. W. van Otterloo, C. F. van Parreren, A. H. Poppelbaum, D. M. Riepma, J. Roozendaal, J. Schokker, R. van der Spek, J. H. Stork, L. J. Strak (met lof), G. W. de Vries en J. van der Waals.

Aan de Middelbare Technische School te Dordrecht verkregen het diploma chemisch technicus de heeren C. M. E. Baans, P. van den Bergen, P. J. W. Bongertman, J. J. Bremer, J. Hallie, J. Korbee, P. van Linschoten, C. Maas, W. Oxenaar, P. T. Varossieau, J. L. Velthuisen, J. Vogel en N. J. C. de Wit.

In Juli 1939 wordt te Luik een „Internationaal congres der zee” gehouden. Hun, die op dit congres een wetenschappelijke mededeeling kunnen geven, wordt verzocht zich te wenden tot Prof. Dr. A. J. J. van de Velde, Houtbriel, Gent (België), die ook nadere inlichtingen geeft.

In de laatste week van September zal de (in de metaalindustrie reeds bekende) herfstcursus, georganiseerd door de firma Carl Zeiss, in Jena plaats vinden.

De volgende lezingen worden gehouden: Prof. Dr. Gerlach (München), De vooruitgang op het gebied der quantitative spectraalanalyse; Prof. Dr. Hanemann (Berlin), Nieuwe onderzoekingen van secundaire kristallisatieverschijnselen; Prof. Dr. Berndt (Dresden), De eischen, die de verbruiker aan optische precisie-meetinstrumenten moet stellen; Prof. Dr. Köhler (Jena), De doelmatige vergrotingen bij de metallografie; Dr. Diergarten (Schweinfurt), Nieuwe metallografische methoden in staalbedrijven; Prof. Lundegardh (Upsala), Spectraalanalyse door middel van oplossingen en de vlammethode; Dr. Balz (Stuttgart), Practische ervaringen met de spectraalanalyse in industrie-laboratoria; Dipl. Ing. Leinweber (Berlin), Problemen der meettechniek in de industrie; Dr. Kösters, directeur van de P. T. R., Berlin, De huidige stand van de meterdefinitie en meterijkingen en de internationale beteekenis daarvan voor wetenschap en techniek; Dr. Kessler (Jena), Optische theorie voor gebruikers van precisie-meetinstrumenten; Mej. Dr. Schader (Berliner Institut für Metallkunde) zal interessante „Schliffbilder” demonstreeren en verklaren.

Verder worden nog korte voordrachten op het gebied der spectraalanalyse gehouden door Prof. Dr. Lundegardh, Prof. Dr. Seith (Münster), Dr. Hansen (Jena), Dr. Kaiser (Jena) en Dr. Rollwagen (München).

De cursuslokalen zullen vier dagen geopend zijn, zoodat er gelegenheid is, met de instrumenten practisch te werken.

Verschenen is deel V (1937) van de „Mededeelingen uit het Laboratorium voor physiologische chemie der Universiteit van Amsterdam.”

The Faraday Society. Van 15 tot 17 September a.s. vindt te Oxford een algemeene discussie plaats over *luminescentie*. De inleidende lezing over chemiluminescentie wordt gehouden door Prof. M. Polanyi (Manchester). Nadere inlichtingen (programma, verblijf, enz.) verstrekt het secretariaat, 13 South Square, Gray's Inn, London, W.C. 1.

De door de N.V. Van Leer's Vereenigde Fabrieken te Velsen gevestigde walsbedrijven (de eerste Nederlandsche platenindustrie) komen een dezer dagen officieel in productie.

TER BESPREKING ONTVANGEN BOEKEN  
(aanvragen te richten tot de redactie).

- H. Funk, Die Darstellung der Metalle im Laboratorium. Verlag von F. Enke, Stuttgart, 1938, 14 × 22 cm, 183 pp., 11 fig., RM. 8.—, geb. RM. 9.80.
- A. Reifenberg, The soils of Palestine (studies in soil formation and land utilisation in the mediterranean). Thomas Murby & Co., London, 1938, 131 pp., 14 s.
- Scientia, Handboek voor wetenschap, kunst en godsdienst. W. de Haan N.V., Utrecht, 1938, 19 × 27 cm, 392 pp., f 8.50.
- M. J. A. Gautier, Recherches dans la série de la pyridine: étude de quelques x-pyridones, Hermann & Cie, Paris, 1937, 17 × 26 cm, 78 pp., 18 fr.
- C. Agte und K. Becker, Hartmetallwerkzeuge, 2. Aufl., Verlag Chemie, Berlin, 1937, 15 × 21 cm, 234 pp., 144 fig., geb. RM. 18.—.
- K. Fahrenkamp, Vom Aufbau und Abbau des Lebendigen, Teil II, Hippokrates-Verlag Marquardt & Cie., Stuttgart-Leipzig, 1938, 16 × 23 cm, 83 pp., 14 fig., RM. 4.80.
- The safe use of explosives in coal mines. What every mining man should know, No. 4, H. M. Stationery Office, London W.C. 2, 1938, 19 × 25 cm, 61 pp., 3 d.
- G. Hünecke, Gestaltungskräfte der Energiewirtschaft, F. Meiner, Leipzig, 1937, 15 × 23 cm, 195 pp., geb. RM. 13.50.
- W. Junk, C. Oppenheimer und W. Weisbach, Tabulae biologicae, vol. XV, 1, 2, 3, 4; vol. XVI, 1; 1938, Den Haag, Verlag W. Junk, 18 × 25 cm, price of the volume (4 parts) f 35.—.

CORRESPONDENTIE, ENZ.

Hun, die solliciteeren naar aanleiding van een in het Chem. Weekblad voorkomende advertentie, wordt dringend aangeraden de advertentie *nauwkeurig* te lezen, op de enveloppe het aangegeven nummer te vermelden en haar te adresseeren aan het juiste adres. (Herhaaldelijk ontvangt het redactie-bureau te Leiden sollicitatiebrieven, bestemd voor het uitgeverbureau te Amsterdam. Ook het nummer ontbreekt vaak, ten gevolge waarvan de brief geopend moet worden.)

\* \* \*

Het particulier adres van den hoofdredacteur is gedurende Juli en Augustus: Zandvoort, „De Ridderskamp”, Mauritsstraat 4 (Zuiderboulevard), telefoon 2817.

\* \* \*

Men vraagt van welk materiaal een buis kan worden vervaardigd, die langdurig bestand moet zijn tegen de inwerking van rookgassen bij temperaturen van 400° tot 500° C.

De buis moet dienen voor zuigleidingen (in rookkanalen) van registreerende en continu werkende rookgasanalyse-toestellen. De ondereinden der pijpen mogen niet door corrosie geheel of gedeeltelijk verstopten.

\* \* \*

Men vraagt literatuur over het persen van pastilles en de adressen van firma's, die pastillepersen leveren.

\* \* \*

Men zoekt iemand, die een vertegenwoordiging van machines voor toepassing der vacuumtechniek in de chemische industrie op zich kan nemen.

\* \* \*

Men vraagt een adres, waar verkrijgbaar is de aetherische olie van Cochlearia officinalis (Lepelkruid), n.l.: secundair buthyl-isothiocyanaat (een mosterdolie).

\* \* \*

Figuren. Inzenders van verhandelingen worden er aan herinnerd, dat de daarbij behorende teekeningen *fotografisch* worden gereproduceerd, dat dus alle onnauwkeurigheden ook in het cliché voorkomen en dat vergeten letters of woorden niet meer in het cliché kunnen worden aangebracht.

VRAAG EN AANBOD.

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

Ter overneming gevraagd:

Analytische balans (Nauwkeurigheid 0.1 mg.).  
Helvetica Chimica Acta, 1—19 (vooral deel 6, nummer 1, of deel 6 compleet).

Dr. J. Tillmans, Lehrb. d. Lebensmittelchemie (1927 of nieuwere editie).

Ter overneming aangeboden:

Rec. trav. chim. 1937 in afl.

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

Economische Berichten.

Nadere inlichtingen verstrekt het Bureau der Vereeniging van de Nederlandsche Chemische Industrie, Laan Copes van Cattenburch 16, Den Haag<sup>1)</sup>.

Algiers.\*

Productie-(omzet)-belasting. Bij een op 12 dezer gepubliceerd decreet van 8 Juli is de productiebelasting, welke ook op ingevoerde artikelen geheven wordt, evenals de andere daarvoor in de plaats komende heffingen, met den reeds in Frankrijk op 2 Mei j.l. ingestelden toeslag van 8% verhoogd.

De algemeene heffing bedraagt derhalve thans 6.50% (i.p.v. 6%), de heffing op vischconserven is gebracht op 5.60%, op andere conserven op 5%, die op harshoudende producten op 2.70%, terwijl eenige andere soortgelijke heffingen gelijke verhooging hebben ondergaan.

Chili.\*

Alcoholische dranken. In „Diario Oficial” van 20 Mei 1938 is een nieuw reglement op de fabricage van en den handel in alcohol en alcoholische dranken gepubliceerd. De tekst van dit reglement is verkrijgbaar bij het Bureau der Vereeniging van de Nederlandsche Chemische Industrie.

China.\*

Consulaire facturen. Bij „Customs Notification” nr. 2 van 1 Juni 1938, onderteeekend door den nieuwbenoemden „Superintendent” van de Regeering te Nanking, zijn de voorschriften met betrekking tot de consulaire facturen afgeschaft.

Letland.\*

Vrijstelling deviezenvergunning. Volgens een bekendmaking in „Valibas Vestnesis” is sedert 15 Juli 1938 de invoer en de betaling van eenige artikelen toegelaten zonder deviezenvergunning. Hieronder komen voor: suikerbietenzaad, medicinale traan, cocaïne, serum en bacteriepreparaten, insuline, boter- en kaas-keursel, boekdrukkerwerk, muziekinstrumenten.

Uruguay.

Voorschriften voor den handel in geneesmiddelen. Volgens een in het „Diario Oficial” van 11 Juni 1938 gepubliceerd decreet van het Ministerie voor Volksgezondheid dienen alle drogisterijen, vertegenwoordigers voor chemische producten welke in hun voorraad drogerijen of dergelijke preparaten hebben, die voor therapeutische doeleinden bestemd zijn, onder de leiding van een door genoemd Ministerie aangewezen apotheker te staan. In den vervolge moeten dergelijke firma's ook ingeschreven zijn bij dit Ministerie. Onder genoemde bepalingen vallen niet de handelaren in kruiden (herboristerias), in homeopathische geneesmiddelen (casa homeopatis) en vertegenwoordigers van pharmaceutische specialiteiten, die uitsluitend deze artikelen in voorraad houden.

Venezuela.

Geneesmiddelen. Volgens „Gaceta Oficial” zijn onderstaande firma's gerechtigd geneesmiddelen te verkoopen: Jesús Alberto Rincón in La Rosa (district Bolivar, in den staat Zulia); Angel Rafael de Lima Ramirez in Churuguara (district Federacion in den staat Falcón); Pedro José Laguna in Cabure (district Petit in den staat Falcón); L. L. Larrazábal bij Lagunillas (district Bolivar in den staat Zulia); J. A. Pinango Gonzalez in Paracotos (district Guaicaiputo in den staat Miranda); Francisco G. Ruiz Arvelo in Tocuyo de la Casta (district Silva in den staat Falcón); Domingo Rojas B. in Palo Negro (district Marino in den staat Aragua); Antonoi José Gonzalez in Trujillo (in den staat Trujillo).

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