

# CHEMISCH WEEKBLAD

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

Hoofdredacteur: Dr. W. P. JORISSEN, Leiden, Hooge Rijndijk 15, telefoon 1449, postrekening 3569.  
Redactie-bureau: 's-Gravenhage, Willem Witsenplein 6, telefoon 774520.

Redactie-Commissie: Dr. A. Bloemen (secretaris), Dr. C. Groeneveld, Dr. Ir. J. A. M. van Liempt,  
Dr. T. van der Linden en M. D. Rozenbroek.

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

INHOUD: Mededeelingen van het Secretariaat. — 84ste Algemeene vergadering der Nederlandsche Chemische Vereeniging te Rotterdam. — Vacantiecursussen 1939. — Examen voor Klinisch Analyst. — Sectie voor fysieke chemie en kolloïdchemie. — Oproep. — Aangeboden betrekkingen, werk, subsidies, enz. — Gevraagde betrekkingen. — Plaatsing in werkverschaffing. — Verslag der gecombineerde vergadering van de Secties voor fysieke chemie en kolloïdchemie op 23 December 1938 in het scheikundig laboratorium, Nieuwe Prinsengr. 126 te Amsterdam. — Boekaankondigingen. — Personalía, enz. — Ter bespreking ontvangen boeken. — Correspondentie, enz. — Vraag en aanbod. — Economische berichten.

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

## 84ste ALGEMEENE VERGADERING

van de

### NEDERLANDSCHE CHEMISCHE VEREENIGING

op Woensdag, Donderdag en Vrijdag 19, 20 en 21 Juli 1939  
te ROTTERDAM.

Voor het volledige programma zie het Chem. Weekblad  
van 1 Juli j.l.

\* \* \*

Te Rotterdam is op 57-jarigen leeftijd overleden de Heer  
A. W. Hoette, technisch directeur van Heineken's Bier-  
brouwerij Mij. N.V., lid van het Eerecomité voor de 84ste  
Algemeene Vergadering der Nederlandsche Chemische Ver-  
eeniging te Rotterdam.

### Candidaat-leden.

- 119: Huinink (G. E. ten Bokkel), cand. scheik. ing., Delft, de  
Vriesstraat 74; voorgesteld door Mej. Dr. Ir. A. E. Korvezee  
en Ir. S. A. Posthumus, beiden te Delft.  
120: Herwijnen (Ir. J. J. van), den Haag, Damasstraat 337, ass  
i. d. metallografie a. d. T. H.; voorgesteld door drs. J. W.  
Holleman te Leiden en Ir. S. F. J. van Royen, den Haag

### Veranderingen en aanvullingen aan te brengen in de ledenlijst 1939.

- Blz. 24: Almoes (H. J. A.), cand. scheik. ing., Delft, R. de  
Beerenbrouckstraat 26.  
.. 31: Bout (Ir. M. T. van den), Tjepoe, Java (N. O.-I.).  
.. 38: Glaser (R. Ph.), ap., Leiden, Rapenburg 85.  
.. 41: Ende (Ir. R. van den), Soerabaja, Java (N. O. I.), Both-  
straat 27, ing. b. h. Marine-etabl.  
.. : Enklaar (Ir. W.), Utrecht, F. C. Dondersstraat 8 bis.  
.. 44: Glaser (R. Ph.), ap., Scheveningen Doornikschestraat 43.  
.. 47: Hart (W. H. 't), chem. cand., Huis ter Aerdt bij Lobith  
reserve 2e luit.  
.. 56: Kelder (Ir. H. P.), Delft, v. Leeuwenhoeksingel 28.  
.. 58: Komor (T.), cand. scheik. ing., Delft, O. Delft 79.  
.. 59: Kooy (Dr. J.), Utrecht, Lessinglaan 26.

- Blz. 62: Lelyveld (Ir. E.), den Haag, Fuchsiastraat 151.  
.. 71: Ockenburg (Ir. H. W. van), Voorburg, Parkweg 273.  
.. 72: Palm (Ir. J. H.), Beverwijk, Noorderwijkweg 3.  
.. 73: Pelt Jr. (Dr. A. J. van), Naarden, v. d. Helstlaan 44.  
.. 74: Polvliet (drs. A. C.), Medan, Sum. (N. O.-I.), landb-  
scheik. b. h. Deliproetst.  
.. 80: Schoorl (Mej. C.), ap., Bloemendaal, Kennemerweg 2.  
.. 94: Werner (Ir. H. J.), Schiedam, Rembrandtlaan 15.  
.. : Wertheim (E. D.), ap., Rotterdam-N., Benthuiserstr. 13,  
ap. Bulterman en de Groot.  
.. : Wesseling (Ir. E. G.), Bloemendaal, Parkweg 16.

\* \* \*

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 2 tot 4.30, des  
Zaterdags van 9—12 uur.

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

De Commissie T. en C. zal Donderdag 20 Juli a.s géén  
spreekuur houden.

### Vacantiecursussen 1939.

De Commissie voor Vacantiecursussen stelt voor den vol-  
genden cursus te houden:

Prof. Dr. Ir. C. J. Systematische kwalitatieve 4—7 September,  
van Nieuwenburg analyse met behulp van Lab. v. Analyt.  
druppelreacties. Scheik., Delft.

'De kosten voor dezen cursus bedragen voor leden en candi-  
daatleden der Ned. Chemische Vereeniging en van de Ned.  
Maatschappij ter bevordering der Pharmacie, alsmede voor leden  
van de Belgische zusterverenigingen f 5 —, voor niet-leden f 10.—.

Aanmelding moet geschieden bij ondergeteekende vóór Zaterdag  
22 Juli a.s.

D. VAN OS, voorzitter.  
Pharmaceutisch Laboratorium,  
Grote Rozenstraat 17, Groningen.

### NEDERLANDSCHE CHEMISCHE VEREENIGING.

#### Examen voor Klinisch Analyst.

In Juni 1939 zijn te Utrecht geslaagd voor het aanvullings-  
examen van het eerste deel van het klinisch analytsexamen de  
dames: J. Aalders, T. J. Bartels, J. Berdenis van Berlekom, W.  
Biljardt, S. C. Borggreve, A. H. Bousquet, J. B. Brandse, M. A.  
Broer, E. A. A. Brosius, A. R. Brouwer—Reiding, H. A. van  
Calcar, A. A. C. Claasen, W. E. Claessen, M. G. A. Driessen,  
I. Ebels, M. Eisenloeffel, M. G. Entink, M. F. C. A. Faessen, J. C.  
Ganderheyden, T. J. Gomperts, E. A. de Groot, P. J. Haasbroek,  
D. A. W. H. Henskes, H. H. Hoogeveen, J. H. Horsting, G. Hug,  
A. J. C. M. Jansen, L. Jansen, A. S. Juchter, S. M. Jutte, A.  
Koelman, F. J. Krüger, J. P. M. Lau, A. V. M. Leijen, W. Lith,  
M. G. Manders, M. J. van Marle, H. Marrink, R. Muis, J. Na-  
thans, A. C. Noome, S. Polak, H. A. Poppinga, G. Ramspek, J.  
de Rook, R. I. Schuitema, W. J. Schwantje, M. Huddleston Slater,  
A. M. Slicher, G. van der Stad, N. van Steenwijk, C. J. F. Sten-  
nekes, M. C. Steyn, J. M. Syrier, J. Tempelaars, G. H. van

Thienen, J. M. Tinkenberg, L. van Tuinen, H. M. Tulleken, M. van der Veen, S. H. J. van Veen, E. Verkerk, F. A. Viersen, A. W. Volmer, K. Vos, J. A. de Vroome, C. A. Wesel, A. K. Wiersma, A. C. M. Winkelaar, E. J. von Wolzogen Kühr, A. A. M. Wijnands en de heeren: J. Th. Heins, J. Klinkhamer, J. Th. Miltenburg, F. van Oosten, J. H. de Roos en F. K. W. Tietge.

Van de 113 geëxamineerden werden 36 afgewezen.

### Sectie voor fysieke chemie en sectie voor kolloïdchemie.

Gecombineerde vergadering op Vrijdag 21 Juli a.s. in het gebouw der Nederl. Handelshoogeschool, Pieter de Hoogweg 122, Rotterdam.

Te 9 u. 30: Dr. E. J. W. Verwey, Over de elektrische dubbellaag en de stabiliteit van emulsies.

Te 10 u. 30: Dr. J. A. A. Ketelaar, Interatomaire afstanden en constitutie.

Te 11 u. 15: Drs. C. J. F. Böttcher, De dielectrische constante van vloeistoffen.

J. C. DERKSEN,  
Secretaris der Sectie voor Kolloïdchemie.

### Oproep.

Een der sinds Paschen onder de wapenen geroepen leden (als gasofficier dienstdoend vaandrig), die moeilijk uit zijn betrekking gemist kan worden, vraagt of er onder onze leden een reserve-officier of -vaandrig is, die in de gelegenheid en bereid is vrijwillig in dienst te treden en zijn gasofficiërsfunctie over te nemen. Tractement volgens dienstjaren; verblijfsvergoeding van f 2.40 tot f 3.— per dag. Nadere inlichtingen en aanmelding bij het Secretariaat der Ned. Chem. Vereeniging, Willem Witsenplein 6, den Haag.

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

Gevraagd een scheikundig ingenieur voor natuur- en scheikunde aan het Bataviaas Lyceum, met bevoegdheid voor wiskunde aan de driejarige H.B.S. te Batavia. Inlichtingen verstrekt de vertegenwoordiger der Carpentier Alting-Stichting (C. H. Carpentier Alting, van Zaackstraat 4, den Haag).

\* \* \*

Aan het Willem Lodewijk-Gymnasium te Groningen wordt gevraagd een leeraar voor scheikunde. Aantal lessen 10. Sollicitaties zoo spoedig mogelijk bij den secretaris van het curatorium, Mr. H. T. Meijering, Groningen, Oude Ebbingestraat 23 b.

\* \* \*

Het bestuur van het Prinses Beatrix-Lyceum, Flims-Waldhaus, Graubünden (Zwitserland) roept sollicitanten op voor de betrekking van leeraar in natuur- en scheikunde. Brieven (geen stukken) zoo spoedig mog. lijk aan den rector Drs. M. L. Kobus, Irisstraat 100, den Haag. Bezoek alleen na uitnodiging.

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

No. 349. Drs. i. d. scheikunde, kristallografisch onderlegd, goed bekend met het uitvoeren van een kristalstructuuronderzoek met Röntgenstralen, met praktische ervaring op analytisch gebied (o. m. metaalanalyse en colorimetrie), zoekt betrekking.

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

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

\*\*) 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.

No. 475. Scheik. ing., diploma Delft 1934, met ervaring op het gebied van zeepfabricage, wasscherijen, levensmiddelenchemie en, wateronderzoek, zoekt werkkring.

### Plaatsing in werkverschaffing door bemiddeling der Commissie voor Tewerkstelling en Crisisfonds.

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

Voor werklooze chemici, die over eenige jaren ervaring na hun laatste examens beschikken en die in moeilijke financiële omstandigheden verkeerden, bestaat gelegenheid in werkverschaffing te werk gesteld te worden aan onderzoekingen van technischen aard. Men zie hierover de Chem. Weekbladen van 21 Maart en 24 October 1936, blz. 179 en 631.

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

### VOLONTAIRSPLAATSEN DOOR BEMIDDELING DER COMMISSIE VOOR TEWERKSTELLING EN CRISISFONDS.

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

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

In totaal waren in Jan. onder de auspiciën der Commissie werkzaam 5 personen, waarvan 2 in universiteits- of hogeschoollaboratoria en 3 in praktijk- of fabriekslaboratoria.

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

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

C. Koloniaal Etablissement. Westerdoksdijk 2, Amsterdam-C. Onderzoek op het gebied van vezelstoffen en vezelproducten. Aanmelding bij Ir. H. A. J. Hietink en bij de Commissie T. & C.

D. Bureau van de Vereeniging voor de Nederlandsche Chemische Industrie. Onderwerp: Economische stud. en. Aanmelding bij Ir. D. J. Akkerman, Secretaris van het Bureau en bij de Commissie T. & C.

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

Voor de volledige opgave zie het Chem. Weekblad van 13 Mei en 4 Maart.

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

541.1 (08)

VERSLAG DER GECOMBINEERDE  
VERGADERING VAN DE SECTIES VOOR  
PHYSISCHE CHEMIE EN KOLLOIDCHEMIE  
OP 23 DECEMBER 1938 IN HET SCHEI-  
KUNDIG LABORATORIUM, NIEUWE  
PRINSENGRACHT 126, TE AMSTERDAM.

De voorzitter, Dr. J. H. de Boer, opent om 2 uur de vergadering. Allereerst is aan de orde de bestuurswisseling in de Sectie voor Kolloidchemie. Dr. R. Houwink kan tot zijn spijt het secretariaat dezer sectie niet langer waarnemen. Dr. de Boer deelt dezen spijt. Hij brengt den heer Houwink namens de sectie dank voor de groote toewijding, waarmede deze het secretaris-ambt vervuld heeft, speciaal wat betreft het samenstellen van verscheidene symposiumboeken (applaus). In de plaats van Dr. R. Houwink wordt als secretaris Dr. J. C. Derksen benoemd. Dr. Derksen treedt zodoende af als penningmeester der sectie. In zijn plaats wordt benoemd drs. J. Th. G. Overbeek. Benoemd wordt verder een kascommissie bestaande uit drs. S. A. Troelstra en Dr. C. J. Dippel.

Daarna geeft de voorzitter het woord aan Dr. J. A. A. Ketelaar voor het houden van zijn voordracht, getiteld:

**Coöperatieve verschijnselen bij overgangen in de vaste toestand.**

De overgangen in de vaste toestand kunnen worden ingedeeld in twee groepen:

A. Overgangen, waarbij beide modificaties een geheel verschillende kristalstructuur bezitten (*heteromorphe overgangen*);

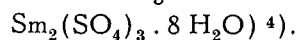
B. Overgangen, waarbij het grondpatroon van het gehele rooster of, bij samengestelde stoffen, dat van het deelrooster van één of meer der atoomsoorten ongewijzigd blijft, (*homomorphe overgangen*), welke term, waarop in de discussie door Prof. Kruyt werd gewezen, te verkiezen is boven die van monomorphe overgangen<sup>1)</sup>.

Deze indeling is, zoals nog nader zal worden aangetoond, van belang omdat, al naar gelang een overgang tot de ene dan wel tot de andere groep behoort, de verschijnselen, welke de overgang begeleiden, geheel verschillend zijn. Dit zij aan de hand van enkele voorbeelden nader toegelicht.

*Heteromorphe overgangen.* Een voorbeeld hiervan is de overgang van de stof caesiumchloride, welke boven 456° van de CsCl- in de NaCl-structuur overgaat. Twee geheel verschillende roosters zijn hier dus mogelijk, welker vrije energie bij 456° gelijk is. De vlakken der vrije energie van beide modificatie als functie van temperatuur en druk doorsnijden elkaar, doch deze snijding is toevallig, d.w.z. ieder vlak, afzonderlijk bezien, vertoont geen bijzonderheden in de nabijheid der doorsnijding. Een „voorbereiding”, een anormale uitzettingscoëfficiënt of soortelijke warmte, is in deze gevallen niet te verwachten. Metastabiele toestanden zullen gemakkelijk kunnen optreden; hysteresis ech-

ter niet; is de overgang eenmaal begonnen, dan gaat deze door, zolang de temperatuur boven het overgangspunt blijft. Deze overgangen bezitten een uitsluitend coöperatief karakter, de overgang vindt niet plaats op verschillende onafhankelijke punten in het rooster, maar schrijft onder nieuwvorming van het rooster vanuit een enkel gereorganiseerd deel voort (entwerking). Zelfs heeft het alleen zin van overgang te spreken voor het rooster en niet voor afzonderlijke atomen of atoomgroepen. De condensatie, de overgang damp-vloeistof, behoort in de klassieke opvatting van van der Waals tot dit type. De moderne statistische theorieën zoals van Mayer<sup>2)</sup> en Bijl<sup>3)</sup> vatten deze echter op in aansluiting aan de homomorphe overgangen. Hierop zal in dit kader echter niet nader worden ingegaan.

*Homomorphe overgangen.* Als een extreem voorbeeld zij de overgang in verschillende verbindingen van de zeldzame aarden genoemd i.b.



Het betreft hier een overgang van electronen der 4f-subgroep der N-(binnen)schil. Op afstanden van slechts 160, 188 en 225 cm<sup>-1</sup> (overeenkomende met 454, 535 en 640 cal/g atoom of met resp. 229°, 271° en 325°) van het laagste energieniveau zijn andere mogelijke energietoestanden van het Sm<sup>3+</sup>-ion gelegen<sup>5)</sup>. De verdeling over deze vier toestanden wordt bepaald door Boltzmann-functies  $g_i e^{-E_i/R}$  ( $g_i$  en  $E_i$  zijn resp. het statistisch gewicht en de energie van het  $i^{\text{de}}$  energieniveau). Deze eenvoudige verdelingsfunctie is hier evenals in een gas, geldig, daar de overgang zich voltrekt in een binnenschil, hierdoor is deze geheel onafhankelijk van de toestand in naburige ionen. (Afwezigheid van ieder coöperatie-effect). De overgang is volkomen continu; de extra-soortelijke warmte is  $E_i \cdot dn_i/dT$ , terwijl volume-effecten afwezig zijn. Het rooster blijft in dit geval niet alleen in zijn grondpatroon ongewijzigd, doch is identiek gelijk gebleven. Analooq aan het geval van Sm<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> · 8 H<sub>2</sub>O zijn de „Schottkysche Umlagerungen”, kenbaar aan een anomaal verloop van de soortelijke warmte bij verschillende stoffen (bijv. grauw tin bij 29° K, kalium bij 25° enz. <sup>6)</sup>).

Minder extreme voorbeelden vormen de overgangen in NaNO<sub>3</sub> (150°—275°), waarbij de NO<sub>3</sub>-groepen van oscillatie in rotatie overgaan, terwijl het rooster van Na- en N-atomen, afgezien van dilatatie, ongewijzigd blijft<sup>7)</sup>; verder in de ammoniumhaloiden, de halogeenwaterstofverbindingen enz. <sup>8)</sup>. Bij NH<sub>4</sub>Br wijzigt zich bij —39° wel het rooster van kubisch in tetragonaal, maar toch blijft het grondpatroon ongewijzigd; er is slechts sprake van uiterst geringe wijzigingen in de rangschikking der atomen: het rooster zakt scheef<sup>9)</sup>. Bij al deze overgangen

<sup>2)</sup> J. E. Mayer, J. Chem. Phys. 5, 67, 74 (1937).

<sup>3)</sup> A. Bijl, Diss. Leiden (1937).

<sup>4)</sup> J. E. Ahlberg en S. Freed, J. Am. Chem. Soc. 57, 431 (1935).

<sup>5)</sup> Deze niveaus ontstaan door de splitsing in het kristalveld van de grondtoestand 6 H<sub>5/2</sub> van het vrije Sm<sup>3+</sup>-ion; de eerstvolgende toestand van het vrije ion ligt reeds 1000 cm<sup>-1</sup> hooqer.

<sup>6)</sup> F. Simon, Sitzber. preuss. Akad. Wiss. 33, 477 (1926); Ergebnisse exact. Naturw. 9, 253 (1930).

<sup>7)</sup> F. C. Kracek, J. Am. Chem. Soc. 53, 2609, 3339 (1931); J. M. Bijvoet en J. A. A. Ketelaar, Ibid. 54, 625 (1932).

<sup>8)</sup> J. A. A. Ketelaar, Chem. Weekblad 32, 262 (1935).

<sup>9)</sup> J. A. A. Ketelaar, Nature 134, 250 (1934).

<sup>1)</sup> J. A. A. Ketelaar, Monomorphe overgangen in de kristalstructuren van Ag<sub>2</sub>HgJ<sub>4</sub>, AlF<sub>3</sub> en NaNO<sub>3</sub>; Diss. Amsterdam 1933.

treedt, ook al verlopen zij soms ten slotte ten dele discontinu<sup>10)</sup>, een voorbereiding op, zich uitstrekende over een groot temperatuursgebied. Er is slechts één vlak van vrije energie, dat echter sterk is gebogen, soms ook geknikt (discontinue overgang van de eerste soort); eigenlijke metastabiele toestanden komen niet voor, wel doet zich veelvuldig het door Prof. Smits en Mej. Mac Gillavry<sup>11)</sup> ontdekte verschijnsel der hysteresis voor, welker verklaring ik hier niet bespreek<sup>12)</sup>.

Uitvoeriger wilde ik het effect der coöperatie bij de overgang bij 40°—50° in  $\text{Ag}_2\text{HgJ}_4$  bespreken. Hierbij gaat het geordende metaalionenrooster over in een „averaged structure”, waarbij de drie metaal-atomen per elementaircel ( $2\text{Ag} + 1\text{Hg}$ ) over de 4 plaatsen van een vlakgecentreerd kubisch rooster verdeeld zijn. In de lage temperatuurvorm bezetten van dit rooster de Hg-atomen de hoekpunten, de Ag-atomen de middens der zijvlakken, terwijl de middens van onder en bovenvlak nu onbezét zijn. Toch zal ook reeds bij lagere temperatuur een aantal atomen evenredig met  $e^{-1/2 V/RT}$ <sup>13)</sup> op deze feitelijke verboden plaatsen aanwezig zijn ( $V$  is het energieverschil voor een atoom op de plaatsen in onder en bovenvlak t.o.v. van de normale positie). Dit energieverschil  $V$  zal evenwel nog een functie zijn van het aantal reeds op de verboden plaatsen aanwezige atomen, d.w.z. er zal een coöperatieve invloed aanwezig zijn. Des te grooter het aantal verkeerd geplaatste atomen is, des te geringer is ook het verschil tussen toegelaten en verboden roosterplaatsen, welk verschil ten slotte in de zuivere  $\alpha$ -vorm geheel is verdwenen. De overgang van een enkel ion is

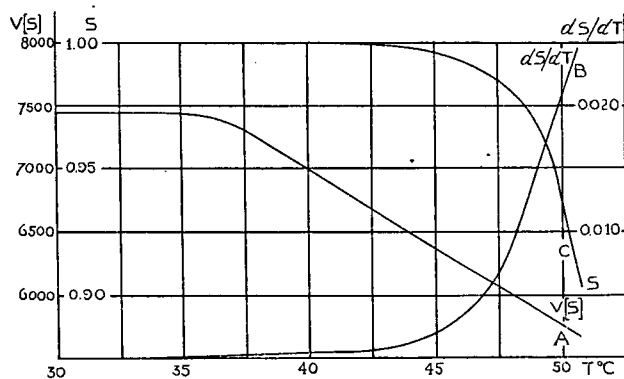


Fig. 1.  $V(S)$  (curve A),  $dS/dT$  (curve B) en  $S$  (curve C) als functies van de temperatuur.

geen zelfstandige reactie, zoals bij het  $\text{Sm}^{3+}$ -ion, maar werkt terug op de andere ionen, doordat het de ordenings-energie  $V$  verlaagt.

<sup>10)</sup> Zoals i. b. blijkt uit de nauwkeurige onderzoeken van Smits en zijn medewerkers over de ammoniumhaloïden.

<sup>11)</sup> A. Smits en mej. C. H. Mac Gillavry, Z. physik. Chem. A 166, 97 (1933).

<sup>12)</sup> Ook zij hier volstaan met de verwijzing naar de beschrijving, welke de hier besproken voorbeelden vinden in de theorie der allotropie van Smits (A. Smits, Die Theorie der Komplexität und der Allotropie, Berlin 1938). De homomorphie komt daarin tot uitdrukking als de al of niet beperkte mengbaarheid in de vaste toestand der pseudocomponenten (overeenkomstig continue of ten dele discontinue overgangen).

<sup>13)</sup> De betekenis van de factor  $1/2$  ziet men, wanneer bedacht wordt, dat het evenwicht is: goed geplaatst atoom  $\rightleftharpoons$  verkeerd geplaatst atoom + open plaats. Dit evenwicht is analoog aan  $\text{A}_2 \rightleftharpoons 2\text{A}$  waarvoor geldt  $\frac{\alpha^2}{1-\alpha} N = K = C e^{-E/RT}$

of voor  $\alpha$  klein:  $n = \alpha N = \sqrt{CN} e^{-E/2RT}$ ;  $E$  = diss. energie per g mol  $\text{A}_2$ ,  $1/2 E$  is dezelfde grootheid per g atoom A).

Bragg en Williams<sup>14)</sup>, welke het eerste een kwantitatieve theorie voor deze coöperatieve effecten hebben ontwikkeld, waren genoodzaakt voor het verband tuschen energieverschil en ordeningsgraad vrij willekeurig een rechte evenredigheid aan te nemen. Zij hadden geen experimentele gegevens over deze afhankelijkheid, terwijl andere functies dan een lineaire hun vergelijkingen bijkans onoplosbaar zouden maken.

Bij  $\text{Ag}_2\text{HgJ}_4$  bezitten wij evenwel voldoende gegevens, namelijk de soortelijke warmte<sup>15)</sup> en het electrisch ionen-geleidend vermogen<sup>16)</sup> om met een enkele, naar het mij schijnt, plausibele onderstelling, dit verband ook experimenteel te bepalen, slechts de gang van het betoog zal hier worden medegedeeld, voor de volledige afleiding zij naar de desbetreffende publicatie verwezen<sup>17)</sup>.

Inplaats van het aantal verkeerd geplaatste atomen willen wij ook gebruiken de ordeningsgraad  $S$ , d.i.  $1 - \text{de graad van wanorde} =$

$\frac{\text{werkelijke bezetting der verboden plaatsen}}{\text{maximale bezetting bij de averaged structure.}}$

De geleiding geschiedt door de ionen, welke zich op de verboden plaatsen bevinden en zich aldus door het rooster kunnen bewegen. Hun aantal is, zoals reeds gemeld, evenredig met  $e^{-1/2 V/RT}$ , bij hun beweging door het rooster zullen zij nog ene activerings-energie  $A$  hebben te overwinnen, hetgeen in het geleidend vermogen nog een factor  $e^{-A/RT}$  oplevert. In de hoge temperatuurmodificatie is alleen de laatste factor nog werkzaam, en wel met naar verwachting dezelfde waarde van de activeringsenergie  $A$ , daar deze in hoofdzaak bepaald wordt door de energie nodig voor de metaalionen uit de tetraeder van joodionen te ontsnappen en bij de overgang blijft dit rooster ongewijzigd. De eerstgenoemde factor is verdwenen, daar alle ionen nu in hun eigen rooster zich kunnen bewegen. De „Ablösungsenergie”  $V$  is nul geworden wegens de identiteit van toegelaten en verboden plaatsen. Uit  $\alpha_\alpha = C e^{-A/RT}$  en  $\alpha_\beta = C' e^{-(1/2 V + A)/RT}$  terwijl  $C$  en  $C'$  hoogstens een factor  $1.5$  à  $2$ <sup>18)</sup> verschillen volgt voor het energieverschil  $V = 2 RT (\ln \alpha_\alpha - \ln \alpha_\beta)$ . Aldus wordt deze grootheid  $V$  als functie van de temperatuur  $T$  verkregen. (De extrapolatie van  $\alpha_\alpha$  tot beneden het overgangspunt is geen bezwaar, daar  $\ln \alpha$  als functie van  $1/T$  volkomen een rechte lijn oplevert). De juistheid dezer analyse van het geleidend vermogen wordt bevestigd door het feit dat bij lagere temperaturen waar de ordening volkomen is  $V$  aldus berekend een constante waarde  $V_0$  oplevert.

De extra soortelijke warmte hangt ook van  $V$  af, doch vermenigvuldigd met  $-dS/dT$  (en een getallen factor). Tezamen met de boven afgeleide waarde van  $V$  levert de soortelijke warmte nu  $dS/dT$  als functie van  $T$ . Numerieke integratie levert dan direct  $S$  als functie van  $T$ , uitgaande van de waarde  $S = 1$  voor lage temperatuur. Uit  $V$  en  $S$  als functie beiden van  $T$  is dan op te maken  $V$  als functie van

<sup>14)</sup> W. L. Bragg en E. J. Williams, Proc. Roy. Soc. London A 145, 699 (1934); A 151, 540 (1935).

<sup>15)</sup> J. A. A. Ketelaar, Z. physik. Chem. B 30, 53 (1935).

<sup>16)</sup> J. A. A. Ketelaar, Z. physik. Chem. B 26, 327 (1934).

<sup>17)</sup> J. A. A. Ketelaar, Trans. Faraday Soc. 34, 874 (1938).

<sup>18)</sup> Terwijl  $\alpha_\alpha$  en  $\alpha_\beta$  een factor van de orde  $10^3$  verschillen.

S, d.w.z. de experimentele afhankelijkheid van de ordeningsenergie  $V$  van de ordeningsgraad  $S$ . Het blijkt, dat dit verband belangrijk afwijkt van de door Bragg en Williams onderstelde evenredigheid:  $V = V_0 \cdot S$ . Ten gevolge van de allereerste atomen, welke de verboden plaatsen bezetten daalt het

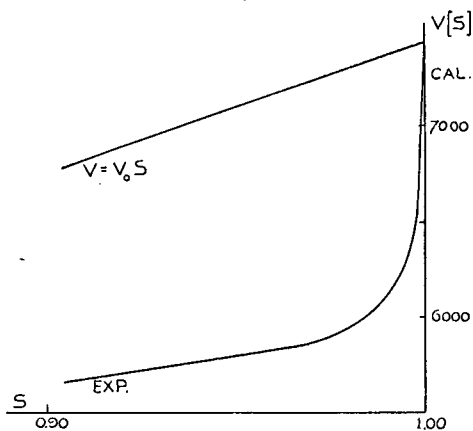


Fig. 2. Het energieverval  $V(S)$  als functie van de ordeningsgraad  $S$ .

energieverschil zeer sterk, deze atomen zijn als het ware de pioniers. Wanneer de afwijking van volkomen ordening ( $S = 1$ ) nog slechts 1% bedraagt is niettemin het energieverval  $V$  reeds van 7500 cal/gmol tot 6000 cal/gmol, gedaald, om daarna ongeveer lineair tot nul te dalen. Dit laatste is echter geheel een extrapolatie, daar ten gevolge van het verdede discontinu verloop der overgang, het verband slechts tot  $S = 0.90$  is te vervolgen.

Dit resultaat is in overeenstemming met het feit, dat het steeds blijkt, dat de overgang zich in een kleiner temperatuurgebied voltrekt, dan men op grond van de berekeningen van Bragg en Williams zou moeten verwachten. De invloed van de coöperatie is dus sterker, dan in het lineaire verband tot uitdrukking wordt gebracht.

Uit de berekeningen valt niet af te leiden, dat boven  $50^\circ$  de verdere overgang discontinu verloopt, hiertoe zijn in het bijzonder de s.w. metingen vlak onder het overgangspunt nodig ( $0.1^\circ$ ) en in dat temperatuurgebied is geen strenge scheiding tussen energie opname tengevolge van homogene en heterogene overgang meer mogelijk. Wel kan worden bepaald, dat bij extrapolatie, bij  $67^\circ$  een ordeningsgraad  $S = 0$ , wordt bereikt en hier de overgang dus zeker voltooid is.

#### Discussie.

Prof. Dr. E. Cohen stelt spreker de volgende vraag:

Bestaan er feitelijk stoffen, die men boven het overgangspunt kan verwarmen zonder dat de overgang plaats heeft? Is het niet een kwestie van tijd, d.w.z. dat men niet lang genoeg heeft gewacht? Men krijgt den indruk, dat men elkaar hieromtrent in de literatuur npraat, zonder dat het goed is geconstateerd.

Spreker antwoordt:

Wanneer een kristallijne fase zolang in een stationnaire toestand kan worden gehouden, dat het temperatuurevenwicht zich heeft ingesteld, dan mag men m.i. van een metastabiele toestand spreken, ook al gaat bij nog langer wachten deze in de stabiele

over. Goed gecontroleerde voorbeelden van oververhitting zijn inderdaad zeldzaam, Prof. Kruyt noemde zwavel.

Dat overigens oververhitting zoveel zeldzamer is dan onderkoeling behoeft niet te verbazen. De hoge temperatuurvorm heeft de grotere entropie-inhoud, de grotere warorde dus, hetzij tengevolge van een directe wanorde in de atoomrangschikking ( $Ag_2HgJ_4$ , vloeistof), hetzij in verband met de warmtebeweging.

De overgang van orde tot wanorde is zoveel waarschijnlijker dan het omgekeerde, dat dit laatste ondanks de daarbij optredende energie-winst veel trager zal verlopen.

Dr. J. J. Hermans vraagt: Is de bijdrage van de verandering in de ordeningsgraad tot de soortelijke warmte zo groot, dat men de normale s.w. mag verwaarlozen.

Dr. Ketelaar antwoordt: Door extrapolatie van de s.w. bij lagere temperaturen, welke slechts zeer weinig met de temperatuur verandert wordt uit de totale s.w. het anormale deel afgescheiden. Inderdaad echter stijgt de soortelijke warmte tot het driedvoudige van de normale waarde. De s.w. der hoge temperatuurmodificatie is weer geheel normaal en vrijwel gelijk aan de geëxtrapolerde waarde van de normale s.w. van de lage temperatuurmodificatie.

Prof. Dr. H. R. Kruyt zegt, dat monomorph hem een verkeerd woord lijkt (geen continuïteit met dimorph, trimorph). Homomorph is vrij en beter in tegenstelling tot heteromorph.

Spreker kan zich hierbij geheel aansluiten en zal het voorgestelde gaarne in toepassing brengen.

Drs. E. H. Wiebenga vraagt: Is het niet gewaagd aan te nemen, dat de activeringsenergie, die een ion moet overwinnen om van de ene verboden plaats naar de ander te springen onafhankelijk is van den ordeningsgraad?

Spreker antwoordt: Doordat het rooster der joodionen ongewijzigd blijft, zal de activeringsenergie in eerste instantie ook niet veranderen. Dat dit slechts benaderd juist zal zijn, zij toegegeven. Toch schijnt mij de gevolgde weg heel wat minder gewaagd dan het willekeurig aannemen van lineair verband tussen  $V$  en  $S$ . Het feit, dat  $V$  een eindwaarde nadert voor lagere temperatuur en dat bij extrapolatie ongeveer een waarde nul voor  $S = 0$  ontstaat bevestigt de juistheid der gemaakte onderstelling.

Dr. E. J. W. Verwey (Eindhoven) vraagt: Is het mogelijk, de ordeningsenergie overeenkomend met de ordening van  $2 Ag + Hg$  over een 4-tallige plaats streng van de andere energieën te scheiden? Want het is eigenlijk merkwaardig, dat de hoge temperatuurmodificatie van  $Ag_2HgJ_4$ , ondanks de hoge bewegelijkheid van de kationen en de ongeordende verdeling van de 3 kationen over 4 tussenruimten in het J-rooster, toch nog een ordening vertoont. Immers behalve de 4 voor driekwart bezette tussenruimten zijn er nog 4 tussenruimten per elementaircel van precies hetzelfde type, en verder nog 4 „oktaederholten”. Men zou kunnen denken, dat ook deze tussenruimten een deel van de tijd kationen zullen bevatten (vgl. de kristalstructuur van electrolytisch gevormd  $Al_2O_3$ ,  $\gamma-Al_2O_3$ ); echter blijkt dit niet het geval te zijn, hetgeen bewijst, dat, blijkbaar tengevolge van de onderlinge afstoting, de kationen zich nog zo ordenen, dat ze van de „te-

traederholten" slechts de helft, overkomend met een viertallige vlakkegecentreerde plaats, bezetten, en wel periodiek over betrekkelijk grote kristalgebiedjes. Deze ongebruikte tussenruimten moeten bij het migratieproces ook een rol spelen. Als eenmaal betrekkelijk veel kationen zich door het rooster bewegen, zullen altijd de overige gemakkelijker tot beweging komen; dit kan men misschien ook inzien, door het element van de gelijktijdigheid van de beweging door het gehele rooster in de beschouwing van het migratieproces te betrekken.

Spreker antwoordt: Dat uitsluitend de 4 tetraederholten, overeenkomstig de structuur van de zinkblende modificatie van  $\gamma$ -AgJ, waarvan er in de geordende structuur van  $\beta$ -Ag<sub>2</sub>HgJ<sub>4</sub> reeds 3 bezet zijn in de  $\alpha$ -modificatie worden gebezigt en niet de andere holten, moet worden verklaard door te letten op de werking van het „self-consistent field” der metaalionen. Evenals het uiteraard statische veld in  $\gamma$ -AgJ belet dit de bezetting van de andere holten.

Bij de migratie zullen de andere holten wel worden gepasseerd, maar dit geldt zowel voor de geordende als voor de ongeordende structuur. Daar de activeringsenergie volgens de berekening bepaald wordt door de te overwinnen afstotingsenergie van de joodionen speelt voor de activeringsenergie de rangschikking der andere metaalionen een ondergeschikte rol. Ook koppeling van de beweging van verschillende ionen zal om dezelfde reden niet of nauwelijks optreden.

Daarna spreekt Dr. J. J. Hermans<sup>1)</sup> over:

#### Deformatie van de dubbellaag bij beweging van gesuspendeerde deeltjes.

##### § 1. Algemeene inleiding.

Het is thans een algemeen aanvaarde opvatting, dat in een colloïdale oplossing of suspensie de deeltjes omgeven zijn door een diffuse elektrische dubbellaag. Welke de oorzaken zijn, dat zulke deeltjes zich laden, moge hier geheel in het midden worden gelaten. Wij gaan ervan uit, dat een diffuse dubbellaag bestaat en zullen in het volgende enkele consequenties hiervan nader beschouwen.

Zooals bekend, dankt men de eerste mathematische behandeling van de diffuse dubbellaag aan Gouy. Later is deze behandeling in een eleganter en overzichtelijker vorm gebracht door de theorie van Debye en Hückel. Het zal niet noodig zijn om deze theorie hier nader te bespreken, en het moge voldoende zijn om de door Debye en Hückel verkregen uitdrukking voor de elektrische potentiaal hier weer te geven<sup>2)</sup>:

$$(1) \dots \psi(r) = \frac{e}{D} \frac{e^{\kappa R}}{1 + \kappa R} \frac{e^{-\kappa r}}{r}$$

Hierin is  $D$  de dielectrische constante,  $r$  de afstand tot het middelpunt van het (bolvormig onder-

stelde) deeltje,  $e$  de lading van het deeltje en  $R$  de straal; terwijl  $\kappa$  de zgn. reciproke karakteristieke lengte der Debye-Hückel-theorie voorstelt en evenredig is aan de tweede machtswortel uit de electrolyt-concentratie. De electrokinetische potentiaal  $\zeta$  van het deeltje is de waarde van  $\psi$  voor  $r = R$ , m.a.w.

$$(2) \dots \zeta = \frac{e}{DR(1 + \kappa R)}$$

Voor de verdere bespreking zal het nu nuttig zijn om zich twee extreme gevallen duidelijk voor oogen te stellen. In het eene geval moge de straal van het deeltje zóó klein zijn, dat  $\kappa R \ll 1$ . Het colloïd is dan eenigszins te vergelijken met een electrolyt-oplossing: elk deeltje is omgeven door een ionenwolk, die zich uitstrekt over afstanden, die groot zijn vergeleken bij de afmetingen van het deeltje. Dit geval doet zich in de colloïdchemie slechts voor bij hooggedialiseerde solen met niet te grooten deeltjesstraal. In het andere extreme geval is de deeltjesstraal of de electrolytconcentratie (of beide) zóó groot, dat  $\kappa R \gg 1$ , en de formule (2) neemt dan den vorm aan

$$(3) \dots \zeta = \frac{e}{\kappa DR^2}$$

Volledigheidshalve zij er nog aan herinnerd, dat men deze laatste formule ook lezen kan: er is een ladingdichtheid  $e/4\pi R^2$  op het boloppervlak; volgens de condensatorformule is deze ladingdichtheid gelijk aan  $D/4\pi d$  maal het potentiaalverschil, waarin  $d$  de afstand der condensatorplaten is, d.i. de dikte der dubbellaag. Dit levert de formule (3) als men  $d = 1/\kappa$  schrijft. De grootheid  $1/\kappa$  is dus een directe maat voor de dikte van de diffuse dubbellaag, en men kan kort samenvatten:  $\kappa R \ll 1$ , de dubbellaag is ijel vergeleken bij de deeltjesstraal;  $\kappa R \gg 1$ , de dubbellaag is dun vergeleken bij de afmetingen van het deeltje. Het eerste geval komt, zooals gezegd, in hooggedialiseerde solen voor, het andere extreme geval is dat van emulsies en suspensies; soms ook van solen, hoewel daar meestal  $\kappa R$  van de grootteorde 1 is.

Laten we nu het geval beschouwen, dat het deeltje een snelheid t.o.v. de omringende vloeistof heeft. De dubbellaag wordt dan a.h.w. van het deeltje „afgestroopt”, maar aangezien daarbij groote ruimteladingen ontstaan, zullen de ionen door diffusie trachten de oorspronkelijke distributie te herstellen. Zij slagen hierin voor een groot deel, blijven daarbij echter steeds een weinig bij het deeltje „ten achter”. Er is, zooals dit heet, een eindige relaxatietijd. Dit relaxatie-effekt is wél bekend in de theorie der sterke electrolyten, en inderdaad heeft men getracht om de resultaten dezer theorie zonder meer op colloïdale deeltjes toe te passen<sup>3)</sup>. Dit is echter alleen geoorloofd in het extreme geval van een zeer ijle dubbellaag ( $\kappa R \ll 1$ ). Immers, in de theorie der sterke electrolyten onderstelt men, dat het beschouwde ion zich beweegt in een rustend medium; de strooming van de vloeistof, door het beschouwde ion zelf opgewekt, wordt verwaarloosd. Men beseft hoe stoutmoedig deze rekenwijze eigenlijk is, wanneer men bedenkt, dat in Stokes' benadering der hydrodynamische vergelijkingen de vloeistofstrooming rondom een bol langzaam afneemt met toenemende afstand  $r$ , n.l. als

<sup>3)</sup> H. H. Painé, Proc. Cambridge Phil. Soc. 28, 83 (1932).

<sup>1)</sup> Netherland Fellow of the Ramsay Memorial Fellowship Trust.

<sup>2)</sup> Tegen de toepassing van de Debye-Hückel-benadering op colloïdale deeltjes kunnen ernstige bezwaren worden aangevoerd. Men mag echter op zijn minst verwachten, dat de resultaten naar richting en grootte-orde juist zijn. Bovendien doet zich bij de hier te bespreken relaxatie-effekten nog deze eigenaardigheid voor, dat punten in de onmiddellijke nabijheid van den wand van het deeltje (waar de Debye-Hückel-benadering het minst voldoet) een kleine rol spelen.



$1/r$ , terwijl de potentiaal zelf als  $e^{-\kappa r}/r$  afneemt. Aldus beschouwd moet het eigenlijk verbazing wekken, dat de theorie in zoo vele gevallen goed werd bevestigd, en voor een deel zal dit ook wel mogen worden toegeschreven aan het feit, dat de Stokesche benadering een onjuist beeld van de vloeistofstrooming geeft. Deze Stokesche benadering geeft n.l. de vloeistofstrooming in de onmiddellijke nabijheid van den bol nauwkeurig weer, maar faalt op groter afstand, waar de strooming sneller afneemt met toenemende  $r$  dan door Stokes voorspeld<sup>4)</sup>.

Moge dus bij ionen in een verdunde electrolytoplossing de vloeistofstrooming worden verwaarloosd, dit wordt heel anders, wanneer men te maken heeft met deeltjes van colloïdale afmetingen. En wel zal de vloeistofstrooming om het deeltje een des te grotere rol spelen, naarmate de straal van het deeltje groter is vergeleken bij de dikte van de dubbellaag. Voor het extreme geval van een zeer dunne dubbellaag ( $\kappa R \gg 1$ ) zal het deeltje de dubbellaag bijna geheel in zijn beweging meeslepen, zoodat er dan van relaxatie nauwelijks sprake is. Zoo eenvoudig als dit in beginsel moge zijn, de quantitative berekening van dit effect is zeer bewerkelijk en is tot nu toe slechts uitgevoerd voor het extreme geval van groote  $\kappa R$ : Dat hier de berekening betrekkelijk eenvoudig wordt, ligt aan de groote snelheid waarmee  $e^{-\kappa r}$  afneemt wanneer  $\kappa R$  groot genoeg is. Men mag dan b.v. een uitdrukking als

$$(4) \dots e^{-\kappa r}/r.$$

vervangen door

$$(5) \dots e^{-\kappa r}/R.$$

Want weliswaar zijn er punten waar (4) aanmerkelijk van (5) verschilt, maar zulke punten tellen practisch niet mee, omdat  $e^{-\kappa r}$  aldaar reeds vrijwel nul is. Algemeen kan men zeggen, dat deze benadering tot tamelijk nauwkeurige resultaten zal leiden (onnauwkeurigheden van de orde van enkele procenten) zoolang  $\kappa R > 25$  is. Tevens voert ze voor gevallen waar  $\kappa R \approx 1$  tot uitkomsten van de juiste grootte-orde, om slechts voor  $\kappa R \ll 1$  geheel te falen.

In de volgende §§ zullen verschillende gevallen worden beschouwd en de daarvoor geldende resultaten kort besproken.

## § 2. Sedimentatie.

Het is reeds lang bekend, dat men potentiaalverschillen kan opwekken door kralen, zandkorrels of andere deeltjes in een vloeistof te laten vallen. De meeste metingen hieromtrent zijn echter van louter kwalitatieven aard.

Men kan deze potentiaalverschillen beschouwen als een gevolg van de relaxatie. Immers, de lading van de dubbellaag blijft een weinig bij het bewegende deeltje ten achter. Deeltje plus dubbellaag vormen aldus een dipool  $\mu$ . Zijn er  $n$  deeltjes per volume-eenheid, dan veroorzaken deze dipolen een potentiaalverval

$$X = 4 \pi \mu n / D$$

per lengte-eenheid. De dipool  $\mu$  kan worden berekend voor het geval  $\kappa R \gg 1$ <sup>5)</sup>, en leidt dan tot potentiaalverschillen die voor deeltjes met een straal groter

dan  $2 \cdot 10^{-3}$  cm, in gedistilleerd water, eenige tientallen millivolts per cm bedragen kan. De bepaling van deze potentiaalverschillen kan wellicht een zeer bruikbaar hulpmiddel zijn om de sedimentatie van suspensies quantitatief te vervolgen; zij levert bovendien een methode om de  $\zeta$ -potentiaal van groote deeltjes te meten, waar een bepaling der cataphoresesnelheid onuitvoerbaar is.

Deze beweging der deeltjes met uniforme snelheid onder invloed van een uitwendige kracht is wel het meest typische voorbeeld van den grooten invloed der Stokesche vloeistofstrooming. Het blijkt n.l., dat voor groote  $\kappa R$ , waar dus de dubbellaag dun is vergeleken bij den straal van het deeltje, het effect van de orde  $(\kappa R)^2$  zoo klein is als wanneer de Stokesche vloeistofstrooming ware verwaarloosd: de dubbellaag wordt bijna geheel door het deeltje meegesleept en kan dus slechts tot een kleine dipool aanleiding geven. Anderzijds meene men echter niet, dat men sedimentatiepotentialen eenige grootte-orde hooger dan 10 mV kan verkrijgen door de dubbellaag ijler te kiezen. Want in waterige oplossing kan de dikte van de dubbellaag niet groter zijn dan ongeveer  $10^{-4}$  cm, hetgeen correspondeert met de concentratie der ionen in zuiver water. Wil men dus de verhouding tusschen deeltjesstraal en dubbellaagdikte aanzienlijk verlagen, dan moet men veel kleinere deeltjes kiezen, en de sedimentatiesnelheid van zulke deeltjes is te klein om groote effecten te mogen verwachten. Voor dit geval is dan ook een uitbreiding der theorie tot kleinere waarden van  $\kappa R$  voorloopig van geen beteekenis.

## § 3. Oscillaties in een geluidsveld.

Nauw verwant aan de verschijnselen, die in de vorige § werden besproken, zijn de potentiaalverschillen, die verwacht mogen worden wanneer een colloïdale oplossing of een suspensie aan geluidstrillingen wordt onderworpen<sup>6)</sup>. Wanneer de dichtheid der gesuspendeerde deeltjes verschilt van die der omringende vloeistof, voeren de deeltjes een oscillatie uit, die in phase en amplitude verschilt van die der vloeistof, een verschijnsel, dat veroorzaakt wordt door de traagheid van de gesuspendeerde deeltjes. Men kan ook zeggen: de deeltjes voeren een oscillatie uit t.o.v. hun onmiddellijke omgeving, en dit zal weer tot gevolg hebben, dat de diffuse dubbellaag wordt gedeformeerd. Er ontstaat een dipool, die met de frequentie van het geluid telkens van teken verandert. Sommeert men, evenals dit in § 2 gedaan werd, over alle deeltjes, tevens integreerend over een halve golflengte van het geluid, dan vindt men een wisselspanning tusschen een buik en een knoop van de geluidsgolf.

Een analoog effect werd reeds in 1933 door Debye<sup>7)</sup> voor electrolytoplossingen berekend, waarbij bleek, dat men hoogstens potentiaalverschillen van de orde  $10^{-5}$  volts tusschen een knoop en een buik mag verwachten. In colloïdale oplossingen, en meer nog in suspensies, moet dit effect aanzienlijk groter zijn, omdat de traagheid van grotere deeltjes zooveel groter is. Anderzijds moet men wel bedenken, dat men elk deeltje met zijn dubbellaag als een

<sup>4)</sup> C. W. Oseen, „Hydrodynamik“, p. 166 e.v. (Leipzig, 1927).

<sup>5)</sup> J. J. Hermans, Phil. Mag. (7) 26, 670 (1938).

<sup>6)</sup> In een bijeenkomst van het Utrechtsch Chemisch Colloquium in Dec. 1937 werd op het bestaan van deze dipolen reeds gewezen door H. de Bruyn (Sittard).

<sup>7)</sup> P. Debye, Chem. Physics 1, 13 (1933).

afzonderlijk systeem dient te beschouwen, evenals dit in § 2 geschiedde, om dan achteraf over alle deeltjes te sommeeren.

Zonder in bijzonderheden op dit verschijnsel in te gaan, kunnen we gemakkelijk kwalitatief overzien hoe verschillende deeltjes zich zullen gedragen. Natuurlijk zal ook hier het effect worden verkleind, wanneer het deeltje zijn dubbellaag min of meer meesleept. Vanuit dit oogpunt is een ijle dubbellaag (dus kleine deeltjesstraal) gunstig voor het verkrijgen van een groot effect. Voor deeltjes met een straal van  $10^{-6}$  cm, omgeven door een ijle diffuse dubbellaag, mag men b.v. een potentiaalverschil tusschen knoop en buik der geluidsgolf verwachten van de orde  $10^{-2}$  volt<sup>8)</sup>, dus ruw geschat 1000 maal zoo groot als in electrolytoplossingen. Toch is het effect in suspensies nog aanzienlijk grooter. Weliswaar werkt hier de vloeistofstroming om het deeltje eenigszins tegen, maar de traagheid en de lading zijn zóóveel grooter, dat zij voor het effect de overheerschende rol spelen. Daar komt nog bij, dat de invloed van de vloeistofstroming onder omstandigheden veel kleiner kan zijn, dan dit bij een beweging met constante snelheid het geval is. De aard van de vloeistofstroming rondom een oscillerenden bol hangt n.l. in hooge mate van de frequentie  $\nu$  en van den straal  $R$  af. Is het produkt  $\nu R^2$  klein, dan is de vloeistofstroming practisch hetzelfde als wanneer de beweging uniform is, slechts verandert de snelheid elke  $\frac{1}{2}\nu$  sec van teeken. De beweging van den bol doet zich dan ook nog op groote afstanden in de vloeistof gelden, evenals dit bij uniforme snelheid het geval is: de bol sleept een groote vloeistofmassa in zijn beweging mee. Het is duidelijk dat zich hiertegen groote traagheidskrachten zullen verzetten wanneer men de frequentie aanzienlijk verhoogt. De traagheid van de vloeistof begint dan een belangrijke rol te spelen, en de strooming neemt veel sneller af met toenemenden afstand van den bol. In de figuren 1 en 2 is duidelijk gemaakt welken invloed dit heeft op de deformatie van de dubbellaag. In deze figuren is voorgesteld hoe de snelheid  $U$  van de vloeistof afneemt wanneer men zich van den bol verwijderd. Het gearceerde gebied geeft schematisch den afstand aan waarover zich de dubbellaag uitstreekt. Het is duidelijk dat voor kleine  $\nu R^2$  slechts een zeer klein deel van de diffuse dubbellaag een beweging krijgt, die verschilt van die van den bol; de deformatie is dus zeer gering. Voor groote waarden van  $\nu R^2$  neemt  $U$  veel sneller af, en de deformatie is dienovereenkomstig grooter. De theorie leert, dat men de grootste effecten mag verwachten voor zulke waarden van  $\nu R^2$ , waar de vloeistofstroming rondom den bol reeds verschilt van die der uniformbeweging, zonder evenwel reeds geheel door de traagheid van het medium te worden beheerscht. In dit geval mag men voor het potentiaalverschil tusschen een knoop en een buik van de geluidsgolf de merkwaardig hooge waarde van enkele volts verwachten<sup>9)</sup>. Dit effect schijnt nog niet te zijn gemeten; zijn de hierbij optredende potentiaalverschillen werkelijk van de door de theorie voorspelde grootte-orde, dan mag men wel aannemen, dat de experimenteele moeilijkheden spoedig zullen worden overwonnen.

Tot slot van deze § mogen eenige waarnemingen worden vermeld<sup>10)</sup> over den invloed van een geluidsveld op de coagulatesnelheid. De resultaten van deze waarnemingen wijzen erop, dat men hierbij te maken heeft met het dipoolkarakter der deeltjes in het geluidsveld.

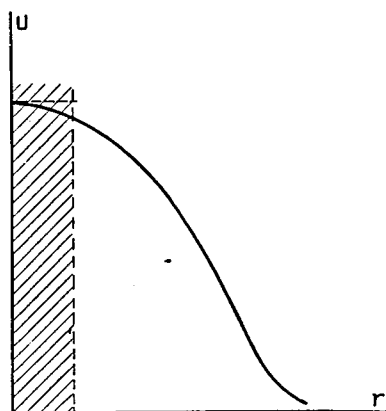


Fig. 1. kleine  $\nu R^2$ .

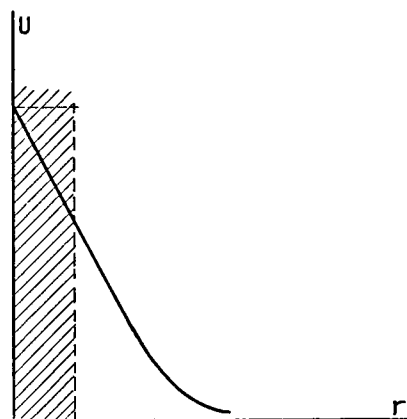


Fig. 2. groote  $\nu R^2$ .

In overeenstemming hiermee is de uitkomst, dat de invloed van het geluidsveld van geen beteekenis is bij de coagulatie in geconcentreerde electrolytoplossingen, waar de deeltjes vrijwel volkomen zijn ontladen; terwijl bij langzame coagulatie, waar de ontlading slechts gedeeltelijk is, de coagulatie-snelheid vaak meer dan verdubbeld wordt door de geluidsgolven.

#### § 4. Cataphorese.

Een beweging, waarbij de deformatie van de dubbellaag een bijzonder groote rol speelt, is die welke plaats heeft onder invloed van een uitwendig elektrisch veld.

De situatie is hier hoogst merkwaardig. Want er is wellicht nauwelijks een fysisch-chemische grootheid te noemen die meer veelvuldig in biologie, physiologie, bodemkunde, enz. wordt toegepast dan de cataphorese-snelheid, terwijl anderzijds de theorie in een stadium verkeert dat eveneens bijna alle theorieën over fysisch-chemische grootheden in onzekerheid overtreft.

<sup>8)</sup> A. J. Rutgers, *Physica* 5, 46 (1938); J. J. Hermans, *Phil. Mag.* (7) 25, 426 (1938).

<sup>9)</sup> J. J. Hermans, *Phil. Mag.* (7) 26, 674 (1938).

<sup>10)</sup> J. J. Hermans, *Rec. trav. chim.* 58, 139 (1939).



De formule die algemeen wordt toegepast is die van Helmholtz-Smoluchowsky:

$$(6) \dots U = \frac{D\zeta E}{4\pi\eta},$$

waarin  $U$  de snelheid is die het deeltje in een electrisch veld  $E$  krijgt. Omstreeks 1924 meenden Debije en Hückel<sup>11)</sup> dat voor bolvormige deeltjes deze formule moest worden vervangen door

$$(7) \dots U = \frac{D\zeta E}{6\pi\eta},$$

In Hückel's berekeningen werd echter ondersteld, dat het electrisch veld  $E$  in de nabijheid van het deeltje onveranderd blijft. Door Henry<sup>12)</sup> werd in aanmerking genomen, dat het verloop der krachtlijnen wordt gewijzigd, een wijziging die afhangt van het geleidingsvermogen van den beschouwden bol. Slechts wanneer het specifiek geleidingsvermogen van den bol gelijk is aan dat van de omringende vloeistof, blijft het verloop der krachtlijnen onveranderd. Anderzijds, wanneer de bol een isolator is, loopen de krachtlijnen er geheel omheen.

Het is duidelijk dat dit van gering belang is, wanneer de diffuse dubbellaag zeer ijl is vergeleken bij de afmetingen van het deeltje ( $\approx R \ll 1$ ). Een groot deel van de dubbellaag wordt dan n.l. onderworpen aan een practisch onveranderd veld, zoodat voor dit extreme geval de formule (7) geldt. Voor het andere extreme geval ( $\approx R \gg 1$ ) verandert het resultaat met het geleidingsvermogen van den bol; voor een isolator vond Henry de formule (6).

Men kan nu verschillende experimenten bedenken om deze theorie te toetsen. Lang vóór Henry's berekeningen bepaalde Mooney<sup>13)</sup> de cataphoresesnelheid van oliedruppels in water en vond dat deze met toenemende deeltjesstraal groter werd. Werde echter een electrolyt toegevoegd, dan veranderde de cataphoresesnelheid practisch niet met de deeltjesgrootte. Dit wordt gemakkelijk door Henry's theorie verklaard, want in het eerste geval kan een stijging van 50% optreden ( $6\pi \rightarrow 4\pi$ ), terwijl bij aanwezigheid van electrolyt de dubbellaag reeds voor de kleine druppels als dun moet worden beschouwd, zoodat dan voor alle druppels de factor  $4\pi$  geldt. Een bezwaar tegen deze metingen is natuurlijk, dat zij slechts dan als een bevestiging van de theorie kunnen worden beschouwd, wanneer de  $\zeta$ -potential niet van de druppelgrootte afhangt<sup>14)</sup>.

Een andere methode werd toegepast door Abramson<sup>15)</sup>, White<sup>16)</sup>, Moyer<sup>17)</sup>. Deze vergeleken de cataphoresesnelheid met de electrosrose-snelheid in een capillair, waarvan de wand uit hetzelfde materiaal bestaat als het beschouwde deeltje. Voor de

electrosrose-snelheid geldt de formule (6), zoodat een vergelijk tusschen de beide snelheden een middel biedt om de formule voor de cataphoresesnelheid te controleren. Ook hier kan men niet met zekerheid zeggen of de  $\zeta$ -potential al dan niet van de deeltjesgrootte zal afhangen; daarover kan alleen het experiment beslissen.

Wat nu het resultaat van de metingen betreft, kan men helaas niet van gelijklopende uitkomsten spreken. In de door Abramson onderzochte gevallen was de electrolytconcentratie gewoonlijk te hoog om een meetbaar verschil te mogen verwachten, hoewel bij enkele van de in gedistilleerd water uitgevoerde metingen inderdaad verrassende verschillen tusschen cataphoresesnelheid en electrosrose-snelheid optreden. Volgens White zijn de verschillen zeer merkbaar en verdwijnen bij verhooging der electrolytconcentratie, geheel zooals dit volgens Henry's theorie te verwachten is. Volgens Moyer, daarentegen, komen meetbare verschillen niet voor.

Zoo onbevredigend als dus blijkbaar de stand van zaken op het oogenblik is, dit wordt nog erger als men de relaxatie-effecten in de theorie der cataphoresesnelheid betreft. De tot nu toe genoemde theorieën verwaarloozden de deformatie van de diffuse dubbellaag, een factor die juist bij de cataphoresesnelheid een belangrijke rol speelt. Immers, hier veroorzaakt niet alleen de vloeistofstroming deformatie, maar ook grijpt het uitwendig electrisch veld rechtstreeks op de ionen in de dubbellaag aan. Het zou te ver voeren, om hier in bijzonderheden op het verschijnsel in te gaan. Slechts mogen enkele resultaten worden vermeld.

Vooreerst blijkt dan, dat de relaxatiekracht bij geleidende deeltjes eenige tien of honderdtallen maal groter kan zijn dan de Stokessche weerstand zelf, zoodat de formule van Henry voor de cataphoresesnelheid van geleidende deeltjes alle zin verliest. Dit verklaart het merkwaardige feit<sup>18)</sup>, dat de lading van gouddeeltjes, zooals die uit de cataphoresesnelheid berekend wordt, eenige honderdtallen maal lager uitvalt dan de langs de directe weg bepaalde lading. Reeds door Overbeek<sup>19)</sup> en door Verwey<sup>19)</sup> werd het vermoeden uitgesproken, dat de relaxatie hiervoor verantwoordelijk is.

In het volgende zullen we ons tot niet-geleidende deeltjes bepalen.

De theorie kan voor niet-geleidende deeltjes worden doorgevoerd, wanneer men de dubbellaag dun vergeleken bij de deeltjesstraal onderstelt ( $\approx R \gg 1$ ). Zij leidt dan tot een formule van den vorm<sup>20)</sup>:

$$(8) \dots U = \frac{D\zeta E}{4\pi\eta} [1 + \alpha\zeta - \beta\zeta^2],$$

waarin  $\alpha$  en  $\beta$  constanten zijn, die van den aard der electrolyt afhangen. Dit moet niet worden opgevat als de drie eerste termen van een reeksontwikkeling naar opklimmende machten van  $\zeta$ , doch veel meer als de eerste term van een reeksontwikkeling naar opklimmende machten van  $E$ . De formule is dus van toepassing voor zulke waarden van het uitwendig

<sup>11)</sup> P. Debije en E. Hückel, Physik. Z. 25, 49, 204 (1924).

<sup>12)</sup> D. C. Henry, Proc. Roy. Soc. London A 133, 106 (1931).

<sup>13)</sup> M. Mooney, Phys. Rev. (2) 23, 396 (1924).

<sup>14)</sup> Een theorie der cataphoresesnelheid van gasbellen en vloeistofdruppels (onder verwaarloozing van relaxatie) is kortgeleden ontwikkeld door A. Klemm, Physik. Z. 39, 783 (1938).

<sup>15)</sup> H. A. Abramson, Z. physik. Chem. 133, 51 (1928); J. Phys. Chem. 35, 291 (1931); J. Am. Chem. Soc. 50, 390 (1928).

<sup>16)</sup> H. L. White en L. J. Fourn, J. Phys. Chem. 42, 28 (1938); H. L. White en B. J. Monaghan, J. Phys. Chem. 39, 611, 925, 935 (1935).

<sup>17)</sup> L. S. Moyer, J. Phys. Chem. 42, 391 (1938); Trans. Electrochem. Soc. 73, 481 (1938).

<sup>18)</sup> W. Pauli en E. Valko, „Elektrochemie der Kolloide“, p. 268 e.v.; p. 498. A. J. Rutgers en J. Th. G. Overbeek, Chem. Weekblad 35, 70 (1938); I. Kemp en E. K. Rideal, Trans. Farad. Soc. 31, 116 (1935).

<sup>19)</sup> J. Th. G. Overbeek, Chem. Weekblad 35, 70 (1938). E. J. W. Verwey, ib. p. 70.

<sup>20)</sup> J. J. Hermans, Phil. Mag. (7) 26, 650 (1938).

veld, waarbij de cataphorese-snelheid evenredig aan  $E$  is, een voorwaarde die in de praktijk altijd vervuld is.

Van de constanten  $\alpha$  en  $\beta$  is  $\beta$  steeds positief,  $\alpha$  kan zowel positief als negatief zijn; geen dezer beide constanten hangt van de electrolytconcentratie af, hoewel deze natuurlijk moet voldoen aan den eisch  $\kappa R \gg 25$ . Beschouwen we eerst den tweeden correctie-term. Deze verlaagt de absolute waarde van de cataphorese-snelheid, een verlaging die ongeveer 25 % bedraagt bij een  $\zeta$ -potentiaal van 50 mV, om echter bij  $\zeta = 10$  mV reeds tot 1 % te zijn afgenomen. Daar nu eenerzijds de electrolytconcentratie groot genoeg moet zijn om  $\kappa R \gg 25$  te maken, en anderzijds de  $\zeta$ -potentiaal met toenemende electrolytconcentratie daalt, kan de beschouwde correctie slechts bij groote deeltjes een rol spelen, n.l. bij deeltjes die groot genoeg zijn om reeds bij lage electrolytconcentratie aan den eisch  $\kappa R \gg 25$  te voldoen.

Wat nu de eerste correctieterm betreft, heeft men  $\alpha = 0$  voor binaire electrolyten;  $\alpha > 0$  voor electrolyten van het type  $\text{BaCl}_2$ ,  $\text{AlCl}_3$ , enz.;  $\alpha < 0$  voor electrolyten van het type  $\text{K}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ , enz. De grootteorde is zoo, dat  $\alpha\zeta$  reeds een correctie van ongeveer 50 % beteekent voor een  $\zeta$ -potentiaal van tusschen 10 en 20 mV. Bij een waarde  $\zeta = 50$  mV is  $\alpha\zeta$  reeds merkbaar grooter dan 1. m.a.w.  $U$  kan een ander teeken hebben dan  $\zeta$ . Dit resultaat is in beginsel alleszins aanvaardbaar. Door Hartley en medewerkers<sup>21)</sup> is getoond, dat in oplossingen van colloid-electrolyten het transportgetal van de tegenionen negatief kan zijn, doordat een groot deel van deze tegenionen door het colloïddeeltje wordt meegesleept. Omgekeerd kan natuurlijk ook het colloïddeeltje door de tegenionen worden meegesleept<sup>22)</sup>. Het is echter duidelijk, dat de uitkomsten van de theorie onder zulke omstandigheden zeer onnauwkeurig worden. Immers, zoodra een „correctie” van de orde 100 % of grooter is, beginnen ook de „correcties op de correctie” een rol te spelen. Twee conclusies kunnen dus worden getrokken betreffende cataphorese in niet-binaire electrolyten: (1) men behoort zeer voorzichtig te zijn met de interpretatie van deze metingen; (2) de cataphorese-snelheid zal ook voor groote waarden van  $\kappa R$  van de electrosrose-snelheid verschillen.

De merkwaardig groote invloed van de relaxatie op de cataphorese-snelheid vindt zijn oorzaak voornamelijk in het reeds genoemde feit, dat het uitwendig electrisch veld rechtstreeks op de ionen in de dubbellaag aangrijpt. Een nadere beschouwing hiervan kan ons het min of meer verrassende resultaat, dat de relaxatie onder omstandigheden de cataphorese-snelheid vergróót, toelichten.

In de figuren 3 en 4 stelt de ordinaat den wand van het deeltje voor, waarvan we de lading negatief onderstellen. Is  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  de electrolyt, dan worden de concentraties der Na- resp.  $\text{SO}_4$ -ionen door de ge-

trokken curven in fig. 3 voorgesteld. In Debye-Hückel's benadering zijn deze curven symmetrisch t.o.v. een middellijn  $ab$ . Wordt nu een electrisch veld  $E$  aangebracht, dan ondervindt het negatief geladen gesuspendeerde deeltje een kracht naar rechts. Evenzoo de  $\text{SO}_4$ -ionen, die daardoor een concentratieverloop zullen gaan vertoonen zooals door de stippellijn voorgesteld. Weliswaar ondervinden de Na-ionen een kracht naar links, maar deze is slechts half zoo groot, en het resultaat zal zijn, dat de concentratie der  $\text{SO}_4$ -ionen in de dubbellaag sterker wordt verlaagd dan die der Na-ionen; m.a.w. de lading in de dubbellaag wordt méér positief dan ze reeds was, en deze positieve lading oefent een naar rechts gerichte

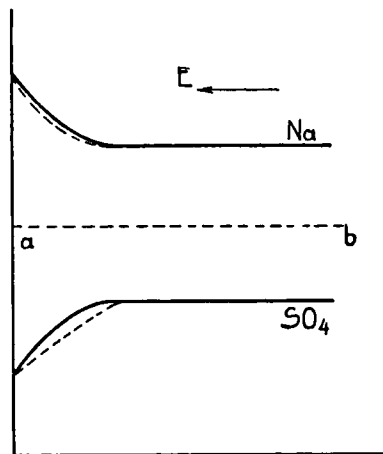


Fig. 3.

kracht op het deeltje uit, d. i. ze *vergroót* de werking van het uitwendig veld. Men overtuigt zich gemakkelijk dat de concentratie-veranderingen aan de andere zijde van het deeltje het effect niet opheffen

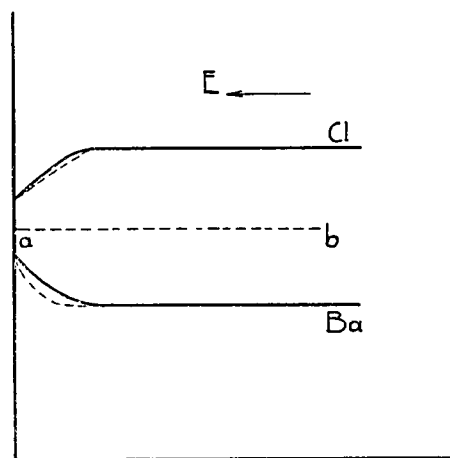


Fig. 4.

maar verdubbelen. Evenzoo blijkt gemakkelijk, dat bij aanwezigheid van een electrolyt als  $\text{BaCl}_2$  (fig. 4) een relaxatiekracht optreedt die de snelheid van het deeltje *verkleint*. En tenslotte zal het thans ook plausibel wezen, dat de concentratie-veranderingen van de ionen in de dubbellaag elkaars werking opheffen wanneer de electrolyt binair is.

Weliswaar speelt in deze beschouwingen de Debye-Hückel benadering een rol, maar het is nauwelijks aan te nemen, dat een verfijning in de

<sup>21)</sup> G. S. Hartley, Trans. Farad. Soc. 34, 1283, 1288 (1938); G. S. Hartley, B. Collie en C. S. Samis, Trans. Farad. Soc. 32, 795 (1936).

<sup>22)</sup> Hierbij dient te worden opgemerkt, dat de meegesleepte tegenionen door Hartley als vast aan het deeltje gebonden worden beschouwd. De hier besproken theorie der relaxatie is in zoover algemeener, dat ook de ionen van de diffuse dubbellaag kunnen worden meegesleept of voor de meesleeping van het colloïde deeltje verantwoordelijk kunnen zijn.

berekeningen richting of grootte-orde van het verschijnsel zou wijzigen.

Tot zoover beschouwden we slechts de cataphorese in het grensgeval  $\kappa R \gg 1$ . Voor kleinere waarden van  $\kappa R$  mogen we analoge resultaten verwachten, echter worden dan  $\alpha$  en  $\beta$  van de electrolytconcentratie afhankelijk, waarbij speciaal de constante  $\alpha$  aanzienlijk kleiner uitvalt. Een eenigszins nauwkeurige berekening wordt dan praktisch onuitvoerbaar; men mag echter voor zeker aannemen, dat ook hier het relaxatie-effect dikwijls zeer groot zal zijn, temeer daar  $\zeta$  met afnemende electrolytconcentratie stijgt.

In dit verband moge worden gewezen op een verschijnsel, dat reeds dikwijls de aandacht heeft getrokken: de cataphorese-snelheid vertoont soms een maximum, wanneer men de electrolytconcentratie verlaagt. Dit maximum ligt bij een electrolytconcentratie van  $10^{-4}$ — $10^{-3}$  g/mol per liter<sup>23)</sup>, en wordt door Freundlich verklaard als een gevolg van het mechanisme der ionenadsorptie, terwijl Kruyt en van der Willigen<sup>24)</sup> erop wijzen, dat de dielectrische constante van het milieu door toevoeging van de electrolyt stijgt. Reeds heeft Bikerman<sup>25)</sup> voor het speciale geval van cilindervormige deeltjes, die in de richting hunner lengteas bewegen, formules opgesteld, die het maximum in de cataphorese-snelheid uit de relaxatie verklaren. Daarbij wijst hij er tevens op, dat een analoog effect het maximum kan verklaren, dat dikwijls wordt geconstateerd in de waarde van  $\zeta$ , die uit de stroomingspotentiaal of de electrosrose-snelheid wordt berekend. Inderdaad is nu kort geleden door Rutgers, Verlende en Moorkens<sup>26)</sup> experimenteel aangetoond, dat deze maxima in de  $\zeta$ -potentiaal slechts schijnbaar zijn. Thans is het dan ook wel zeer waarschijnlijk, dat de maxima in de cataphorese-snelheid slechts schijnbaar zijn en veroorzaakt door de relaxatie.

### § 5. Dielectrische konstante (D.K.)

Wij zullen deze beschouwingen besluiten met erop te wijzen, dat de deformatie van de dubbellaag bij zal dragen tot de D.K. van de beschouwde systemen<sup>27)</sup>, waarbij we ons zullen beperken tot kleine frequenties. Is  $\mu_1$  de dipool die door één deeltje wordt opgewekt bij een uitwendig elektrisch veld 1, en is  $n$  het aantal deeltjes per volume-eenheid, dan is dus het elektrisch moment per volume-eenheid  $n\mu_1$ . Zij nu  $D$  de dielectrische constante van het medium,  $D'$  die van de suspensie, dan zal, wanneer men zijn aandacht alléén bepaalt op den invloed van de dipolen:

$$(9) \quad \dots \dots \dots \frac{D' - 1}{D} = \frac{4\pi\mu_1 n}{D}$$

In de vorige § werd reeds aangegeven, dat de deformatie van de dubbellaag (en daaruit de dipool) kan worden berekend wanneer  $\kappa R \gg 1$ . Het resultaat is een uitdrukking die, in tegenstelling met de correctie

in de cataphorese-snelheid, met stijgende  $\kappa R$  afneemt. Past men de uitkomst toe op het geval  $\kappa R \approx 1$ , om de grootte-orde van het effect te bepalen, dan krijgt men resultaten, die naar grootte-orde inderdaad overeenstemmen met de bij eiwitten en andere colloid-electrolyten gevonden verandering in de D.K.<sup>28)</sup> 29), hoewel hierbij moge worden vermeld, dat de D.K. van dergelijke systemen meestal uit het Zwitter-ionen-karakter der opgeloste deeltjes wordt verklaard. Het feit, dat in deze gevallen de D.K. lineair in de concentratie is, is met beide opvattingen in overeenstemming. Anderzijds kan de theorie der dubbellaagdeformatie gemakkelijker verklaren, dat de D.K. een sterke toeneming vertoont, wanneer men zich van het iso-electrisch punt verwijderd<sup>30)</sup>. In ieder geval is het duidelijk, dat de D.K. van colloide systemen gemakkelijk groter kan zijn dan die van water, zelfs wanneer de watermolekulen gedeeltelijk door hydratatie worden geïmmobiliseerd<sup>31)</sup>. Onder omstandigheden kan de bijdrage van de relaxatie ook negatief uitvallen, n.l. in die gevallen, waar de correctie op de cataphorese-snelheid positief is. De invloed op de D.K. moet echter nog meer in bijzonderheden worden nagegaan, en met deze korte bespreking moge dan ook thans worden volstaan.

Samenvattend kan men zeggen, dat de relaxatie in colloide systemen voor menig interessant verschijnsel verantwoordelijk is. De studie van deze effecten kan zoowel leidraad zijn bij, als aanleiding tot vele nieuwe onderzoekingen. Het feit, dat men thans in staat is om kwantitatieve berekeningen door te voeren juist voor het grensgeval van groote  $\kappa R$ , waar een kwantitatieve theorie het moeilijkst uitvoerbaar leek, geeft eenige hoop, dat men ook de meer algemeene gevallen, hetzij theoretisch, hetzij semi-empirisch, beter zal kunnen benaderen. Intusschen verliese men niet uit het oog, dat de theorie nog van vèrgaande benaderingen moet gebruik maken. Ook moet het experiment nog leeren, of de verwachte relaxatie-effecten in alle gevallen optreden. Het is in beginsel b.v. mogelijk, dat in sterk hydrophiele systemen de beweeglijkheid van de ionen in de dubbellaag aanzienlijk veranderd is. Men zou dit wellicht met behulp van een veranderde viscositeit kunnen beschrijven<sup>32)</sup>, en iets dergelijks geldt natuurlijk voor de dielectrische konstante. Deze voor de colloidchemie zoo belangrijke vragen kunnen voorloopig alleen door het experiment worden beantwoord. Moge het verschijnsel der relaxatie daartoe mede opwekken en bijdragen.

### Discussie:

Dr. E. J. Verwey merkt op: Het is een groote vooruitgang, dat thans ook voor bolvormige deeltjes de invloed van het relaxatie-effect op de electrophorese vergelijking beschouwd is. In één opzicht is de situatie bovendien waarschijnlijk eenvoudiger dan de spr. vreest, immers men zal altijd wel mogen aan-

<sup>23)</sup> N. Thon, Z. physik. Chem. A. 147, 147 (1930).

<sup>24)</sup> H. R. Kruyt en P. C. van der Willigen, Z. physik. Chem. 130, 170 (1927); Kolloid-Z. 45, 307 (1929).

<sup>25)</sup> J. J. Bikerman, Z. physik. Chem. A. 171, 209 (1934).

<sup>26)</sup> A. J. Rutgers, Ed. Verlende en Ma. Moorkens, Proc. Acad. Wetenschappen Amsterdam 41, 763 (1938).

<sup>27)</sup> J. J. Bikerman, J. chim. phys. 32, 285 (1935).

<sup>28)</sup> W. J. Shutt, Trans. Faraday Soc. 30, 893 (1934); Hedestrand, Z. physik. Chem. 135, 40 (1928).

<sup>29)</sup> Wyman en Mc. Meekin, J. Am. Chem. Soc. 55, 908 (1933).

<sup>30)</sup> Garreau en Marinesco, Compt. rend. 189, 331 (1929).

<sup>31)</sup> P. J. Denekamp en H. R. Kruyt, Kolloid-Z. 81, 62 (1937).

<sup>32)</sup> A. Klemm, Physik. Z. 39, 783 (1938).

nemen, dat de deeltjes niet-geleidend zijn. Immers voor geleiding is electrolyse aan vóór- en achterkant van het deeltje noodzakelijk, en zelfs indien een gouddeeltje niet door een oppervlakte-oxyde verhinderd zou worden, aan deze electrolytische stroomdoorgang onderworpen te zijn, zou de polarisatie dit doen (Verwey en Kruyt, Z. physik. Chem. 167, 163 (1933)). De door spr. afgeleide vergelijkingen kunnen dus nog niet de door Pauli gesignaleerde zeer groote discrepanties bij Au-sol en  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ -sol verklaren; het  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ -deeltje is bovendien stellig een isolator. Wel de verschillen voor bijv. het gedialyseerde AgJ-sol; dit geeft met de oude formules een  $\zeta$ -waarde van  $-60$  à  $-70$  mV, terwijl men uit den totalen potentiaalsprong een waarde van ongeveer  $-150$  mV berekent (zie bijv. „Hydrophobic Colloids”, pp. 57, 81) en H. de Bruyn (Diss. Utrecht 1938) met een geheel onafhankelijke methode dergelijke waarden vindt.

Spreker antwoordt: Het is moeilijk a priori te zeggen of polarisatie in voldoende mate optreedt om een stroom door het deeltje te beletten. De vraag is b.v. of men in colloidaal platina het oppervlak met geplatineerd dan wel met blank platina moet vergelijken. Wellicht kan het katalytisch vermogen van colloidaal platina hierop eenig licht werpen. Wanneer  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  ook in colloidalen toestand een isolator is, moet inderdaad de door mij gegeven verklaring der discrepantie voor deze stof vervallen.

Prof. H. R. Kruyt merkt op: (a) het is gewenscht om de door Pauli gevonden discrepantie nog eens opnieuw experimenteel na te gaan; (b) moet de invloed van het geluidsveld op de coagulatie-snelheid niet veeleer worden verklaard door een orthokinetische coagulatie? (c) met behulp van de ultracentrifuge zou men ook aan kleine deeltjes groote sedimentatiesnelheden kunnen geven; (d) Rutgers' verklaring van de schijnbare maxima in de  $\zeta$ -potentiaal berust op de oppervlakte-geleiding en niet op de relaxatie.

Spreker zegt: (a) ongetwijfeld mag men Pauli's resultaten nog niet als geheel vaststaand beschouwen; het is echter wel van betekenis, dat Wintgen voor goud en voor ijzeroxyd discrepanties van dezelfde grootteorde vond; (b) een nadere analyse leert dat de orthokinetische coagulatie onder de gegeven omstandigheden te gering is om voor het verschijnsel verantwoordelijk te zijn; (c) waarnemingen met de ultracentrifuge zouden inderdaad interessant zijn, zulke metingen zijn echter tot nu toe niet in de literatuur vermeld; (d) in beginsel zijn de beide verklaringen gelijk, want men mag de relaxatie ook wel beschouwen als het gevolg van een oppervlaktestroom in de dubbellaag om het deeltje.

Drs. J. Th. G. Overbeek zegt: er zijn experimentele gronden om aan te nemen dat niet alleen de ionen in de diffuse dubbellaag bewegelijk zijn, maar ook zulke die z.g.n. vast aan het deeltje gebonden zijn. Welke invloed kan dit hebben op de relaxatie?

Spreker antwoordt: inderdaad wordt in de theorie der relaxatie aangenomen dat alleen de diffuse dubbellaag gedeformeerd wordt. Als deze onderstelling onjuist is, zullen waarschijnlijk belangrijke correcties moeten worden aangebracht. Op de vraag hoe groot deze correcties zijn moet ik het antwoord schuldig blijven zolang het mechanisme van een dergelijke dubbellaag-deformatie onbekend is.

## BOEKAANKONDIGINGEN.

669.6(05)

Tin and its Uses. A quarterly review issued by the International Tin Research and Development Council, Den Haag, Prinsessegracht 21, No. 1 (April 1939), gratis.

Door den International Tin Research and Development Council wordt een driemaandelijksch tijdschrift uitgegeven, dat voornamelijk beoogt, een overzicht te geven van de resultaten der technische onderzoekingen op het gebied van tin en tinlegeringen. Het tijdschrift is in de eerste plaats bestemd voor de gebruikers van tin en blik en staat in zekeren zin naast de uitvoerige verslagen van de onderzoekingen, welke eveneens door den Council uitgegeven worden en waarnaar in het tijdschrift herhaaldelijk verwezen wordt.

Het eerste nummer, dat in April 1939 verscheen, bevat o.m. een beschrijving van de nieuwe laboratoria en kantoren van den Council, en verder artikelen over tinlegeringen, blikfabricage en conserven. Aan belangstellenden wordt het aanvragen van het fraai uitgevoerde tijdschrift sterk aanbevolen.

J. J. L. Luti.

\* \* \*

677.4(058)

Rayon and Silk Directory and Buyers Guide of Great Britain. Harlequin Press Co., Manchester, 1938—'39, 400 pp., 20 × 26 cm, 21 s.

Dit boek bevat de adressen van de firma's, die de machines en grondstoffen voor de zijde- en kunstzijde-industrie in den handel brengen, benevens de adressen der fabrikanten en verwerkers dezer vezelstoffen, waaronder ook die firma's vermeld worden, die bepaalde bewerkingen als bleeken, verven, twijnen etc. in loon uitvoeren. Hoewel de Engelsche industrie op den voorgrond treedt, worden ook de voornaamste producenten van kunstmatige vezelstoffen uit andere landen genoemd, waarbij ook nadere gegevens betreffende kapitaal, producten en directie vermeld worden. Ook worden de adressen der Engelsche vakverenigingen vermeld. In een kort aanhangsel vindt men enkele statistische gegevens over prijzen, productie en koersen van aandelen der belangrijkste firma's op dit gebied.

De uitvoering van het boek is zeer goed.

J. J. L. Luti.

\* \* \*

669.1(022)

A. Jacquet, Aciers, fers, fontes. I & II, 3ème éd., Dunod, Paris, 1938, 13,5 × 21 cm, 202 + 210 pp., 160 + 133 fig., frs. 23,— per deel.

Indien men de beide deeltjes van dit boek van een ondertitel zou willen voorzien, zou het eerste deel als metallografisch en het tweede als metallurgisch deel aangeduid kunnen worden. In overeenstemming hiermede is het eerste deel meer theoretisch en het tweede meer op de practijk ingesteld, hoewel deze scheiding uiteraard niet streng doorgevoerd is.

In het eerste deel worden eerst het ijzer-koolstofdiagram en daarna de verschillende mechanische onderzoekingsmethoden besproken. Vervolgens worden de diverse typen gewone en gelegerde staalsoorten behandeld, waarna de warmtebehandelingen ter sprake komen.

In het tweede deel wordt achtereenvolgens de metallurgie van het ruwijzer, puddelijzer, kroezenstaal, Siemens-Martin-staal, Bessemer- en Thomasstaal en electrostaal behandeld, waarna ruim 40 vraagstukken over deze onderwerpen volgen.

Beide deeltjes zijn voornamelijk op de practijk ingesteld en zijn daardoor niet steeds geheel wetenschappelijk verantwoord. Zoo wordt in deel I b.v. in het ijzer-koolstofdiagram geen rekening gehouden met de  $\delta$ -modificatie van

het ijzer, hoewel deze in den tekst wel genoemd wordt. Er is echter een zeer leesbaar geheel ontstaan, dat voor practische toepassingen zeker voldoende zal zijn en juist daardoor in vele gevallen bruikbaar is dan een wetenschappelijk geheel verantwoord doch moeilijk te bestudeeren werk. Voor een inleidende studie kunnen deze boekjes dan ook uitstekend dienen.

J. J. L. Luti.

\* \* \*  
623.454 + 623.459 (022)

Wehrchemie. Gegenwarts- und Zukunftsaufgaben des chemischen Unterrichts von Dr. Walter Leonhardt, Studienrat in Dresden. II Teil. Der chemische Krieg. Luftschutz und Gasschutz. Ein Lehr- und Experimentierbuch. Verlag Moritz Diesterweg, Frankfurt a/M., 1938, 16 × 23 cm, 158 pp., 30 Abb., geb. RM. 4.40.

Dit boek is in de eerste plaats bedoeld als leerboek voor de scholen, te gebruiken bij het chemisch onderwijs en blijkens het voorwoord blijft het aan den leeraar overgelaten, hoofdstukken van den inhoud hier en daar in het gewone programma in te vlechten. Gelukkig is er bij gezegd, dat aangegeven details, b.v. over de afzonderlijke strijdgassen, voornamelijk ter oriëntatie van den leeraar bestemd zijn. Want als leerboek om in handen te geven aan leerlingen van middelbare scholen is dit werk wel veel te uitgebreid.

Beschouwd echter als een leerboek voor deenemers aan een cursus voor luchtbescherming of voor andere volwasen belangstellenden, is het zeer geslaagd te noemen, al is dan in den aanhef wel wat erg de nadruk gelegd op de hulpeloosheid van Duitschland na 1918 en zijn bedreigd worden door omringende staten. Nadat in de eerste 21 bldz. een en ander is besproken omtrent de organisatie van den luchtbeschermingsdienst, worden brandbommen en de reddingsmaatregelen, daarbij te bezigen, behandeld. Vervolgens worden de belangrijkste vertegenwoordigers van de groepen der oorlogsgassen besproken in 26 bldz. Dan volgt het hoofddeel van het boek: 78 bldz. over gasafweer, waarin zeer duidelijk de constructie der gasmaskers is toegelicht en een aantal proeven over adsorptie en filtreren is ingelascht.

Een kort hoofdstuk over kunstmatige nevels, een uitvoerige literatuuropgave en een register besluiten het boek

A. Slingervoet Ramondt.

\* \* \*  
631.4 (569.4)

The Soils of Palestine. Studies in soil formation and land utilisation in the Mediterranean by A. Reifenberg, lecturer on agricultural chemistry and soils in the Hebrew University, Jerusalem. Thomas Murby, London, 1938, 14 × 22 cm, 131 pp., 8 fig., 14 s.

De schrijver begint met een inleiding over de geologie en klimatologie van Palestina, aangezien deze factoren voor de bodemvorming en voor het ontstaan der verschillende bodemtypen van groote beteekenis zijn. Aan de hand van de te onderscheiden bodemtypen worden de daarop bedreven culturen kort besproken. De groote moeilijkheid voor dit gebied, waar in het algemeen de verdamping de hoeveelheid neerslag overtreft, is de watervoorziening. Irrigatie door middel van bronwater is vaak niet mogelijk in verband met het hooge zoutgehalte van dit water, welk euvel weer een gevolg is van het geologisch substraat en van het klimaat. Vele belangwekkende bodem- en wateranalysen worden vermeld. Merkwaardig is, dat in dit overigens zoo moderne boek bij het vermelden van de analyseresultaten nog gebruik wordt gemaakt van verouderde, eigenlijk onjuiste uitdrukkingen als  $K_2O$ ,  $Na_2O$ ,  $P_2O_5$ ,  $SO_3$ . Na de bodemtypen van Palestina besproken te hebben wordt de bodemvorming in het Middellandsche Zee-klimaat vergeleken met die onder andere

klimaatomstandigheden. Bedoelde gronden onderscheiden zich van die in kouder klimaat gevormd door een hooger gehalte aan  $Al_2O_3$  en  $Fe_2O_3$ , van die in de tropen gevormd door een hooger gehalte aan  $SiO_2$ . Aan de hand van een vergelijkende studie aan de colloïdale fractie van 200 gronden komt schrijver tot de conclusie, dat voor de bodemvorming het klimaat meestal de dominante factor is; de aard van het moedergesteente komt dan eerst op de tweede plaats.

Vervolgens wordt de bodem behandeld in verband met den landbouw, in het bijzonder in verband met de citruscultuur. Een kort hoofdstuk over de kolonisatie door zionisten besluit dit interessante werk.

Dit boek, dat naast zijn bijzondere ook vele algemeene gegevens van bodemkundigen aard bevat verdient, ook wat betreft de vele analyses, de warme belangstelling van allen, die zich voor deze tak van wetenschap interesseeren.

W. R. Domingo.

\* \* \*  
778 + 770.1 (022)

Dr. E. von Angerer, o.a. Professor an der Technischen Hochschule München, Wissenschaftliche Photographie, eine Einführung in Theorie und Praxis. Zweite, gänzlich neubearbeitete Auflage. Akademische Verlagsgesellschaft m.b.H., Leipzig, 1939, 211 pp., 102 fig., 3 tab., 16 × 24 cm, RM. 12, geb. RM. 13.80.

De eerste druk van dit boek verscheen in 1931 (185 pag.) en het is een gelukkig verschijnsel, dat er dermate vraag naar was, dat de uitgever een herdruk aandurfde. Dit was voor den schrijver een welkome gelegenheid om zijn boek geheel up to date te brengen. De voornaamste uitbreidingen vinden we bij de bespreking van lichtfilters, belichting, ontwikkeling, ultrarood- en ultravioletfotografie, korreligheid en kleurenfotografie, doch ook de andere deelen zijn op diverse plaatsen verbeterd en met de nieuwste gegevens, ook van Nederlandsche zijde, aangevuld.

Voor vak- en amateurfotografen, die prijs stellen op een beter inzicht en zich tot de physische zijde der fotografie voelen aangetrokken, kan dit werk, dat in vele bibliotheken het meest gevraagde kleine fotohandboek is, in elk opzicht worden aanbevolen.

Bij een eventueelen derden druk zagen we gaarne een hoofdstuk over de zich sterk uitbreidende kunstlichtfotografie opgenomen, terwijl ook de meer moderne methoden voor sluitcontrole (p. 90) vermeld zouden kunnen worden.

Druk en uitvoering laten niets te wenschen over.

J. A. M. van Liempt.

\* \* \*  
54 : 664 (021)

Handbuch der Lebensmittelchemie, begründet von A. Bömer, A. Juckenack, J. Tillmans, herausgegeben von A. Juckenack, E. Bames, B. Bleyer, J. Grossfeld. Vierter Band: Fette und Oele, Lipide, Wachse, Harze, Aetherische Oele; mit 247 Abb. Berlin, J. Springer, 1939, XXI + 966 pp., 25 × 17 cm, RM. 135.—, geb. RM. 138.60.

Dat dit deel van het groote handboek eerst nu verschenen is, niettegenstaande Bömer bij zijn in 1932 te Arnhem gehouden voordracht voor de Voedingsmiddelconferentie reeds gebruik maakte van de drukproeven ervan, zal wel toe te schrijven zijn aan het overlijden (in 1936) van dezen autoriteit op het gebied van het onderzoek der vetten.

Meer dan  $\frac{2}{3}$  gedeelte van het boek (662 blz.) is nl. van de hand van A. Bömer en J. Grossfeld. Dit gedeelte omvat: algemeene onderzoekingsmethoden voor eetbare vetten; preparatieve bereiding van de vetten en vetbestanddeelen; voorkomen, winning en eigenschappen van de eetbare vetten. Daarna behandelt C. Griebler het microscopisch onder-

zoek van de oliehoudende zaden en vruchten, W. Halden de lipoiden (lipo-vitaminen), R. Grau de wassoorten, harsen, aetherische oliën en vruchtenesters, H. Holthöfer de Duitse en E. Bames de buitenlandsche wetgeving over vetproducten.

Het boek bevat een schat van wetenswaardigheden, lijkt geheel „bij” te zijn (het bevat o.a. gegevens, ontleend aan het verslag van de in 1938 gehouden Voedingsmiddelconferentie) en laat ook aan de onderzoekingen van de vele Nederlanders, die zich op het terrein van het onderzoek van vetten, oliën en vitaminen bewegen, alle recht wederen.

Een tiental tabellen (buiten de vele, die in den tekst zijn opgenomen), waaronder één tabel, vermeldende de constanten van 424 vetten en oliën, benevens een alphabetisch register besluiten dit deel, dat zich op waardige wijze bij zijn voorgangers aansluit en een aanwinst genoemd moet worden voor de reeds uitgebreide boekenliteratuur op dit gebied.

G. J. van Meurs.

\* \* \*

620.174.205(022)

J. W. Cuthbertson, A Plane Bending Apparatus with Interferometer Strain Recorder for Metallurgical Investigations. Tech. Publ. of the Int. Tin Res. and Devel. Council serie A no. 60. (Den Haag, Prinsessegracht 21, gratis).

Het in deze publicatie beschreven toestel dient voor het meten van de (zeer kleine) doorbuiging van platte proefstukjes onder invloed van een kleine belasting, waaruit dan de elasticiteitsmodulus en andere eigenschappen der proefstukjes berekend kunnen worden. Uitvoerig worden twee uitvoeringen beschreven, n.l. voor gebruik bij kamertemperatuur en bij hogere temperatuur, waarbij het proefstukje in een vloeistofbad geplaatst wordt. Bij wijze van illustratie worden enkele resultaten medegedeeld.

J. J. L. Luti.

## PERSONALIA, ENZ.

Bij Kon. besluit van 6 Juli, is met ingang van den datum, waarop hij zijn ambt zal aanvaarden, benoemd tot gewoon hoogleraar in de faculteit der wis- en natuurkunde aan de rijksuniversiteit te Utrecht, om onderwijs te geven in de algemeene en anorganische chemie: Dr. J. M. Bijvoet, lector aan de Universiteit van Amsterdam voor de kristallografie, de algemeene en propaedeutische beschrijvende mineralogie en de thermodynamica en haar toepassingen op chemische vraagstukken.

\* \* \*

Aan de Universiteit van Amsterdam is bevorderd tot doctor in de wis- en natuurkunde, op proefschrift „Studie van de complexiteit van het zwaveltrioxyde door middel van het Raman-effekt”, de heer W. J. Nijveld, geboren te Amsterdam.

\* \* \*

Aan de Universiteit te Leiden zijn bevorderd tot doctor in de wis- en natuurkunde: op proefschrift „Invloed van organische niet-electrolyten op zeepcoacervaten”, de heer S. Rosenthal, geboren te Tarnow, en op proefschrift „Uitdoevingsgrenzen van stationnaire vlammen en ternaire explosiegrenzen”, de heer A. J. Verbrugh, geboren te 's-Gravenhage.

\* \* \*

Aan de Universiteit van Amsterdam zijn geslaagd voor het candidaatsexamen wis- en natuurkunde L de heeren H. Andersen Roed, I. Grunwald, S. Kroese, F. M. Monerie, F. J. Mulder en G. van der Reyden.

\* \* \*

Aan de Vrije Universiteit te Amsterdam zijn geslaagd voor het doctoraalexamen wis- en natuurkunde, hoofdvak chemie, de heeren J. van den Bosch en W. Th. Nauta.

\* \* \*

Aan de Universiteit te Groningen is geslaagd voor het doctoraalexamen wis- en natuurkunde, hoofdvak chemie, de heer J. P. H. Homan.

\* \* \*

Aan de Universiteit te Leiden zijn geslaagd: voor het doctoraalexamen wis- en natuurkunde, hoofdvak chemie, de heer H. J. Michels, voor het doctoraalexamen wis- en natuurkunde, hoofdvak pharmacie, mevrouw I. van Heemskerk Düker—Schönfeld en de heeren A. L. Bakker en I. R. D. Rijken, voor het candidaatsexamen wis- en natuurkunde E de heeren A. E. Ernst en E. van Handel, voor het candidaatsexamen wis- en natuurkunde F de dames H. S. Noyon en M. Polak en de heeren P. Franzen en J. van der Somme en voor het candidaatsexamen wis- en natuurkunde L de heer H. Groenewegen.

\* \* \*

Aan de Universiteit te Utrecht zijn geslaagd: voor het doctoraalexamen wis- en natuurkunde, hoofdvak chemie, mejuffrouw V. Degens (met lof) en de heeren G. J. van Amerongen, H. B. Asselberg, I. S. van Leer, L. Schultink, J. H. Verbeek en H. A. J. Verborg, voor het doctoraalexamen wis- en natuurkunde, hoofdvak pharmacie, de heeren C. Felix en S. D. de Ruwe, voor het candidaatsexamen wis- en natuurkunde L de dames A. van den Bergh en S. G. Veelbehr en de heeren J. E. H. Mijnhardt en H. J. Rensink. Tot apotheker zijn bevorderd de dames H. T. Sicherer en M. C. J. Verhoeven en de heer J. A. C. M. van Deek.

\* \* \*

Aan de tweede H.B.S. met 5-jarigen cursus te Haarlem is benoemd tot tijdelijk leeraar in de scheikunde Dr. B. B. S. T. Boonstra aldaar.

\* \* \*

Ir. W. van der Zalm is thans werkzaam als adjunct-ingenieur bij de Staatsmijnen in Limburg.

\* \* \*

Het Institute of Metals houdt zijn 31ste jaarlijksche herfstvergadering te Glasgow van 5 tot 8 September a.s., onder voorzitterschap van Cecil H. Desch, D.Sc., Ph. D., F. R. S. Het programma en verdere inlichtingen worden gaarne op aanvraag toegezonden door den secretaris, den heer G. Shaw Scott, 4, Grovenor Gardens, London, S.W. 1.

\* \* \*

*World Power Conference.* Het tweede congres voor chemische ingenieurs zal in 1940 te Berlijn worden gehouden. Inlichtingen verstrekt het secretariaat van de Vereeniging voor electrotechnisch en aanverwant gebied, Utrechtsche weg 210, Arnhem. Aanmelding van rapporten moet geschieden vóór 1 October a.s.

\* \* \*

*Fédération Internationale de Documentation.* De 15de conferentie wordt van 10 tot 13 Augustus a.s. te Zürich gehouden. Inschrijving kan geschieden bij en nadere inlichtingen worden verstrekt door: Schweizerischer Elektrotechnischer Verein, Seefeldstrasse 301, Zürich.

Het programma vermeldt de volgende onderdeelen:

I. *Repartition du travail entre les bibliothèques et la documentation.* Rapporten: A. B. Berthold (Philadelphia): Union Catalogues and documentation: report on a survey of Union Catalogues in the United States; S. Dahl (Copenhagen): Die Bibliotheken und die Dokumentation; Dr. M. Godet (Berne): Bibliothèque et documentation; E. Lancaster-Jones, B.A. (Londres): Technical libraries and documentation; H. Lemaitre (Paris): La documentation et les bibliothèques; C. Walther (Aix-la-Chapelle): Aufgabe der Bibliotheken im Rahmen Dokumentation; Ph. L. Windsor (Illinois): Division of work between the library and the documentation service.

II. *Documentation dans l'administration.* Rapporten: A. Boutillier du Retail (Paris): La documentation administrative en France; I. Grunberg (Bruxelles): Un auxiliaire important des services de documentation dans l'administration et dans l'industrie; P. Kuiken et M. C. de Bode (La Haye): La documentation pour les organes administratifs; E. Mathys, E. Rickli, C. Frachebourg, R. Calame (Berne): La documentation dans les administrations suisses des Chemins de Fer Fédéraux, des Postes, Télégraphes, Téléphones et des Douanes; O. Molle (Bruxelles): Notice sur l'unification des méthodes de classement dans les administrations publiques belges; Dr. W. Freisner



(Lwów): Bibliographie des relations polono-italiennes pour les années 1800—1936, et sa méthode; Ing. St. Rodowicz (Varsovie): Intégrale en bibliographie comme symbole de problèmes élaborés d'une manière complète et synthétique; Stadtkanzlei (Zürich): Ueber den Stand der Dokumentation in der Stadtverwaltung Zürich; D. Warnotte (Bruxelles): La documentation administrative en Belgique.

III. *La documentation dans l'industrie*. Rapporten: Dr. P. Bourgeois (Paris): La documentation industrielle; Dott. Ing. F. Broch-Toniolo (Vénise): The file-index of the Volpi Centre of Electrology; H. Dickmann (Düsseldorf): Die Schrifttumauskunftsstelle des Vereins deutscher Eisenhütteleute als Beispiel einer Dokumentation in engerer Sinne; Eidgenössische Technische Hochschule (Zürich): Die Nachweisstelle für technische Literatur an der Bibliothek der Eidgenössischen Technischen Hochschule; W. Janicki (Zug): National and international cooperation in research on documentation with special reference to electrical engineering; E. Kocherhans (Neuhausen): Dokumentation in der Aluminium-industrie; Dott. Ing. T. Leardini (Vénise): Documentation and the electrotechnical industries; Ing. O. Ohlídká (Prague): Dokumentation in einer grossen Maschinenfabrik; Th. Ostefeld (Copenhagen): Documentation and patents; Ing. J. Rericha et Ing. D. Hajsmanova (Prague): Literarischer Dienst in Industrierwerken; Dr. L. van der Wolk (Heerlen): Library Works at the State Mines.

IV. *Les procédés de reproduction photographiques dans la documentation*. Rapporten: Ch. Z. Case (Rochester): Quality and costs in textual filming; H. H. Fussler (Chicago): Training in microphotography; J. W. Haden (Genève): La microphotographie au Bureau International du Travail; P. Poindron (Paris): Le microfilm en France; Dr. M. L. Raney (Chicago): American trends in textual duplication; J. A. Sayce, M.Sc., Ph. D., F.Inst.P., F.C.S., F.I.C. (Newcastle-upon-Tyne): Textual duplication in Great Britain; Dr. W. Schürmeyer (Frankfurt a/M.): Der Stand der Photomikrographie in Deutschland; G. Sydzes (Amsterdam): Anwendung der Mikrophotographie beim Einwohnerregister der Stadt Amsterdam; Dr. V. D. Tate (Washington): Microphotography in archives; U. Vetsch, Dipl. Ing. (Bade): Die Vervielfältigungsverfahren in der industriellen Dokumentation.

Démonstration d'appareils de reproduction photographiques.

\* \* \*

*Technisch-wetenschappelijke cursus bij de firma Carl Zeiss te Jena*. Van 27 tot 30 September wordt een cursus gehouden op het gebied van spectraalanalyse, metallografie en nauwkeurige metingen van oppervlakken en diameters. Nadere inlichtingen geeft de N.V. v.h. J. C. Th. Marius te Utrecht.

#### TER BESPREKING ONTVANGEN BOEKEN:

(aanvragen te richten tot de redactie).

K. W. Pätz, Spinnstoffe, Roh- und Werkstoffe, Band 7. J. J. Arnd Verlag, Leipzig, C 1, 1939, 15 × 22 cm, 127 pp., 33 Abb., RM. 1.80.

Th. M. Plitt, Microscopic methods used in identifying commercial fibers. Circular of the National Bureau of Standards C 423. United States Government Printing Office, Washington, 1939, 15 × 23 cm, 26 pp., 10 cents.

A. Poldervaart, The bullock cart of the tjikar as road destroyer. The British Rubber Publicity Association Londen E.C. 3, 14 × 22 cm, 28 pp.

J. Poppe, Leerboek van scheikunde, eerste deel: inleiding en metalloïden. G. van de Putte & Zoon, Aalst, België, 1937, 16 × 25 cm, 423 pp., 100 fig., frs. 125.—

A.S.T.M. Proceedings of the Forty-first Annual Meeting, Atlantic City, N.J., June 27-July 1, 1938. Volume 38, Committee Reports. Part I: New and revised tentative standards, tentative revisions of standards. Part II: Technical Papers. Am. Soc. for Testing Materials, Philadelphia, Pa., 1939, 15 × 23 cm, 1388 en 674 pp.

H. L. Röder, Rheology of suspensions. A study of dilatancy and thixotropy. H. J. Paris, Amsterdam, 17 × 25 cm, 86 pp.

F. Roll, Eisen und Eisenlegierungen. Roh- und Werkstoffe, Band 1. J. J. Arnd Verlag, Leipzig, C 1, 1939, 15 × 22 cm, 107 pp., 78 Abb., RM. 1.80.

C. Rothe, Industrieën in Ned.-Indië IV. Leder- en lederwaren-, papier- en houtbewerkingsindustrie. Berichten van de Afdeling Handelsmuseum van de Kon. Ver. Koloniaal Instituut, No. 129. De Bussy, Amsterdam, 1938, 14 × 21 cm, 32 pp., f 0.60.

B. Sanders Enz., Handboek voor rubberwaarden, jrg. 1938. De Bussy, Amsterdam, 16 × 24 cm, 126 pp., f 1.50.

Werner von Siemens, Lebenserinnerungen. 13. Auflage. J. Springer, Berlin, 1938, 15 × 24 cm, 298 pp., geb. RM. 3.90.

Sprechsaal-Kalender für Keramik-Glas-Email, 1939. Verlag des Sprechsaal Müller & Schmidt, Coburg, 1939, 10 × 17 cm, 428 pp., geb. RM. 2.50.

G. Stade und H. Staude, Mikrophotographie. Akad. Verlagsges. m.b.H., Leipzig, 1939, 16 × 24 cm, 202 pp., 164 fig., RM. 11.80, geb. RM. 13.20.

C. V. O. Terwilliger, Internal discharges in thin oil films. The University Press, Baltimore, 1938, 20 × 26 cm, 74 pp.

VDI-Zeitschrift des Vereines Deutscher Ingenieure. Beiheft Verfahrenstechnik, Folge 1938, No. 5. VDI-Verlag, Berlin, N.W. 7, 1938, 21 × 30 cm, 28 pp.

G. Zichner, Ueber die Viskosität und Kohäsion der bituminösen Bindemittel in Abhängigkeit von der Temperatur. Allgemeiner Industrie-Verlag Knorre & Co., K.-G., Berlin S.W. 86, 1937, 15 × 23 cm, 62 pp.

Deutsches Bergbau-Jahrbuch, 30. Jahrgang 1939. W. Knapp, Halle (Saale), 16 × 24 cm, 116 + 395 + 84 pp., Auslandpr. RM. 11.85.

S. C. Bokhorst in samenwerking met W. de Lange, Leerboek der scheikunde ten dienste van de Hogere Burgerschool A. Deel II A, Algemene en toegepaste scheikunde. J. B. Wolters, Groningen-Batavia, 1939, 15 × 24 cm, 296 pp., f 2.90, geb. f 3.25.

Export Directory of the Polish Chemical Industry. The Union of chemical industries of Poland. Warszawa, Czackiego 1, 1938, 15 × 22 cm, 74 pp.

K. Freudenberg, Organische Chemie. Verlag von Quelle & Meyer, Leipzig, 1938, 13 × 19 cm, 231 pp., geb. RM. 5.— (— 25 %).

Handboek voor bestellers van gietwerk en aanverwante artikelen, 1939. Uitgave: „De Gieterij”, den Haag, 1939, 15 × 24 cm, 112 pp.

R. Heiss, Die Aufgaben der Kältetechnik in der Bewirtschaftung Deutschlands mit Lebensmitteln. Band D: Frischhaltung von Obst und Gemüse. Schriften des Reichskuratoriums für Technik in der Landwirtschaft, Heft 77. Beuth-Vertrieb, G.m.b.H., Berlin SW 68, 1938, 14 × 21 cm, 100 pp., RM. 3.—

Ph. A. Leighton, The determination of the mechanism of photochemical reactions. Act. scient. industr. No. 655. Hermann et Cie., Paris, 1938, 17 × 26 cm, 72 pp., frs. 18.—

Edm. Nicolas, Hormonen. Met een voorwoord van Prof. Dr. U. G. Bijlsma. Uitgeverij Het Spectrum, Utrecht, 1939, 11 × 19 cm, 93 pp., f 0.90.

H. Niklas, F. Ader, F. Czibulka, F. Kissel und F. Kohl, Literatursammlung aus dem Gesamtgebiet der Agrikulturchemie. IV. Band: Düngung und Düngemittel. Helingsche Verlaganstalt, Leipzig, 1939, 16 × 24 cm, XXXIX + 1144 pp., geb. RM. 45.—

D. N. McHardy, Rubber equipment in modern farm management. Rubber and agriculture series, Bulletin No. 11. The British Rubber Publicity Ass., London, E.C. 3, 1939, 14 × 22 cm, 21 pp.

Proeflampen en spanningszoekers voor installaties van lage spanning. Uit het centraal verslag der arbeidsinspectie over 1937. Algem. Landsdrukkerij, Den Haag, 1938, 17 × 24 cm, 4 pp., f 0.25.

G. K. Rollefson, The photochemistry of the halogens. Act. scient. industr. No. 656. Hermann et Cie., Paris, 1938, 17 × 26 cm, 53 pp., frs. 20.—

H. Römpf, Chemische Fundgrube. Eine Auslese von 250 unbekanntenen chemischen Patenten und Erfindungen aus allen Ländern. Franckh'sche Verlagshandlung, Stuttgart, 1939, 13 × 20 cm, 193 pp., geb. RM. 4.20.

J. M. van Rooijen, De invloed van rubber op eenige eigenschappen van asphaltbitumen. Meded. van de Rubber-Stichting, Amsterdam, 1938, 16 × 24 cm, 29 pp.

A. van Rossem and J. A. Plaizier, The system latex-colloidal clay. II. Further investigations on the influence of colloidal clay in rubber. Meded. van de Rubber-Stichting, Amsterdam, 1938, 16 × 24 cm, 21 pp.

Rubber and latex in furnishing and decoration. The British Rubber Publicity Association, London, E.C. 3, 24 × 32 cm, 27 pp.

J. M. Schöpping, „Ik denk”. De gecoördineerde logische abstracties van het feit.... Inhoud, tekst en uitgave van J. M. Schöpping, Maastricht, 1939, 14 × 21 cm, 8 pp., f 0.25.

V. P. Schulz, Werkstoffkunde, Teil II. Nichteisenmetalle, Dämm- und Kunststoffe. Brief 1 u. 2. Verlag Bonnes & Hachfeld, Potsdam und Leipzig, 1938, 15 × 23 cm, samen 45 pp.

P. Schut, De betekenis van het leraarsambt in de tegenwoordige tijd. (Openbare les). J. B. Wolters, Groningen-Batavia, 1938, 16 × 24 cm, 14 pp.

- H. Spindler, Les mombres structuraux en chimie. Act scient. industr. No. 663. Hermann et Cie., Paris, 1938, 16 × 24 cm, 32 pp., frs. 10.—
- L. A. Tromp, Field transport of cane on steel and rubber. Bulletin 9. The British Rubber Publicity Association, London, 1939, 14 × 22 cm, 32 pp.
- Veiligheidsmaatregelen bij den aanleg, de inrichting en het bedrijf van elektrische installaties in elektrische beproevingsruimten en laboratoria. Uit het centraal verslag van de arbeidsinspectie over 1937. Algem. Landsdrukkerij, den Haag, 1938, 17 × 24 cm, 13 pp., f 0.25.
- H. Weiss und T. Salomon, Die Mineralöle in der Elektrotechnik. Österreichisches Petroleum-Institut (Ö.P.I.)-Veröffentlichung 8. Kommissionsverlag: Verlag für Fachliteratur, G.m.b.H., Wien, 1937, 14 × 21 cm, 32 pp.
- P. H. Woodnoth, The doses, strength and synonyms of the British Pharmacopoeia 1932 and addendum 1936. Westminster College of Pharmacy, London S.W. 9, 1938, 9 × 12 cm, 47 pp., 9 d. net.

## CORRESPONDENTIE.

*Inrichting van laboratoria.* In aansluiting op de mededeeling, opgenomen op blz. 420, noemt men ons nog de volgende literatuur:

- A. E. Mumby, Laboratories, their planning and fitting.  
T. H. Russell, The planning and fitting-up of chemical and physical laboratories.  
Chemical Society, Notes on the furnishing and equipment of chemical laboratories.  
W. H. Ibbotson, Industrial laboratories. Ind. Chemist 9, 88 (1933).  
D. W. Beesley, Economy in the smaller chemical works. Ind. Chemist 9, 93 (1933).  
O. Jones, T. W. Jones, Canning practice and control, London, p. 56—70 (1937); waarschijnlijk aanwezig in Dlm.

*Examina en promoties.* Daar de mogelijkheid bestaat, dat eenige aan de aandacht der Redactie zijn ontsnapt, zal mededeeling van deze zeer op prijs worden gesteld.

*Figuren.* Inzenders van verhandelingen worden er aan innerd, 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.

*Advertenties.* Hoewel de redactie de bij' haar inkomende advertenties aan de uitgeefster van het Chem. Weekblad doorzendt, verdient het aanbeveling deze advertenties rechtstreeks te zenden aan: D. B. Centen's Uitg.-Mij., 115 O.Z. Voorburgwal, Amsterdam-C.

## VRAAG EN AANBOD \*).

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

*Ter overneming gevraagd:*

- Commentaar Nederl. Pharm. Ed. V.  
Schoorl, Organische analyse II.  
Karsten-Weber, Lehrb. d. Pharmakognosie.  
Kolthoff, Theor. Grundlagen der Massanalyse.  
Kruyt, Les colloïdes.  
Hückel, Theor. Grundlagen d. organ. Chemie.  
Staudinger, Die hochmolek. organ. Verb.

*Ter overneming aangeboden:*

- B. Dammer u. O. Tietze, Die nutzbaren Mineralien mit Ausnahme der Erze, Kalisalze, Kohlen und des Petroleums, I, 501 pp. (1913), II, 539 pp. (1914).  
B. Brunhes, La dégradation de l'énergie, 1909, 394 pp.  
C. Doelter, Das Radium und die Farben, 1910, 133 pp.  
J. Perrin, Die Brown'sche Bewegung und die wahre Existenz der Moleküle, 1910, 84 pp.  
H. A. Lorentz, Sichtbare und unsichtbare Bewegungen, 1910, 123 pp.

\*) Wie uitvoerigere mededeeling wenscht, plaatse een advertentie.

1 Osram Vitulex lamp, 110—130 Volt.  
Rec. trav. chim. 1929, 1930, geb.

## Economische Berichten.

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

## Griekenland.

*Uitvoercontrole voor olijf-, terpentijnolie en zeepen.* Bij een wetsverordening is de uitvoercontrole voor olijf- en terpentijnolie aan het „Staats Chemisch Laboratorium" overgedragen. Voorts zijn richtlijnen voor de hoedanigheid van de oliën uitgegeven. Van iedere uitvoer van olijfolie worden monsters voor het onderzoek op de zuiverheid genomen. Spijsoliën zoomede oliën voor industriële doeleinden mogen geen toevoegingen van andere vette oliën bevatten. Het gehalte aan vrije oliezuren moet bij spijsolie op de vrachtbrieven en facturen aangegeven zijn; het zuurgehalte mag volgens het onderzoek hoogstens 5% meer bedragen dan het opgegeven gehalte. Terpentijnolie mag geen minerale olie en geen andere bestanddeelen bevatten, die niet uit de destillatie van pijnboomen afstammen; bovendien moet het voldoen aan de in het land van bestemming geëischte voorwaarden. Zeepen mogen slechts zooveel vrije alkaliën bevatten als in het binnenland toegelaten; inzonder in de vrachtbrieven niet bijzonder vermeld, mag het gehalte aan in alcohol onoplosbare bestanddeelen niet meer dan 2% bedragen. In de vrachtbrieven moet voorts het vetzuurgehalte aangegeven zijn.

## Noorwegen.\*

*Tariefbeslissingen.* Volgens beslissing van 19 April j.l. moet Veritex Plantenleder, bestaande uit linnen en papiervezels, samengeperst met latex en bestreken met nitro-celluloselak, ingeklaard worden volgens den post Papier 14b (niet speciaal genoemd papier) per kg netto Kr. 0.144.

Een houtimpregneermiddel, genaamd Bessite, bestaande uit koperresinaat opgelost in op cyclohexanol gelijkende stoffen, moet belast worden volgens den post niet speciaal genoemde stoffen, 27% van de waarde.

Kunstwol, genaamd Milchwolle Kunstwolle, vervaardigd van caseïne, moet gebracht worden onder den post zijde 1, per kg netto Kr. 0.18.

## Zweden.\*

*Tariefbeslissingen.* De volgende tariefbeslissingen, welke de Zweedsche douane op 14 Juni j.l. publiceerde, mogen vermeld worden:

Palmafina Extra P. en Maro, lichtgeel gekleurde, plantaardige vetten, welke reuzel bevatten, met smeltpunt van resp. 41° en 47°, moeten belast worden volgens post 114:2: kunstreuzel (vrij van invoerrecht indien bestemd voor de margarineproductie, anders kr. 15.— per 100 kg); beschuitgelei (Hollandia), een bruine massa, welke vet, druivensuiker, natrium-chloride, natronzeep en water bevat: post 122: druivensuiker (kr. 33 per 100 kg); „Käse-Waffel", waartusschen zich een laagje kaas bevindt, welke gebruikt worden bij soepen: post 132: dessertcakes (kr. 30.— per 100 kg); onder post 132 moeten ook gebracht worden cakestaafjes, genaamd „Twiglets", welke een gekruide smaak hebben en welke eveneens bij soepen gebruikt worden.

## Zwitserland.\*

*Oliën en vetten.* Bij Bondsraadsbesluit van 27 Juni j.l., afgekondigd in het „Schweiz. Handels Amtsblatt" van 30 Juni j.l., zijn de prijsstoeslagen, welke de Zwitsersche graan- en voedercentrale mag heffen op ingevoerde oliën en vetten, verhoogd en als volgt vastgesteld (tusschen haakjes de oude toeslagen):

72 en 74 olijfolie	55 frs. (46)	per 100 kg.
73, 73a en 75 alle overige spijsoliën	55 „ (46)	„ 100 „
96, 97a en 97b spijsvetten	55 „ (46)	„ 100 „
ex 204 grondnoten voor de bereiding van spijsolie en -vet	22 „ (18, 40)	„ 100 „
copra	33 „ (27, 60)	„ 100 „

Deze bedragen gelden voor hoeveelheden, welke de invoer in 1935 niet te boven gaan. Voor eventuele extra-invoer bedragen de toeslagen resp. 75, 30 en 45.

Het besluit is op 1 Juli j.l. van kracht geworden.

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