

CHEMISCH WEEKBLAD

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

Redactie-Commissie: Dr. C. A. Lobry de Bruyn, voorzitter, Dr. T. van der Linden, secretaris, Dr. C. Groeneveld,
Dr. Ir. J. A. M. van Liempt, M. D. Rozenbroek en Prof. Dr. J. P. Wibaut.

Verantwoordelijk Redacteur: Dr. T. VAN DER LINDEN, 's-Gravenhage, tel. 721636.

Redactie bureau: 's-Gravenhage, Willem Witsenplein 6, telefoon 774520.

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

- INHOUD: Mededeelingen van het Secretariaat. — 86e Algemeene Vergadering. — Analystexamen IIA en IIB. — Klinisch Analystexamen, tweede gedeelte. — Aangeboden betrekkingen. — Gevraagde betrekkingen. — J. D. Fast, De inwerking van gassen op vaste metalen. — Boekaankondigingen. — Personalie. — Ter bespreking ontvangen boeken. — Vraag en Aanbod. — Economische berichten.

Analystexamen IIA en IIB.

Wij maken er opmerkzaam op, dat heden officieel de termijn voor aanmelding voor deze examens afloopt. In verband met de tijdsomstandigheden is de Centrale Commissie bereid nog gedurende korten tijd aanmeldingen in ontvangst te nemen.

Klinisch Analystexamen, tweede gedeelte.

De termijn voor aanmelding voor dit examen loopt einde dezer maand af. Dengenen, die alsnog aan dit examen deel willen nemen, wordt verzocht nog heden de vereischte stukken in te zenden.

MEDEDEELINGEN VAN HET SECRETARIAAT DER NEDERLANDSCHE CHEMISCHE VEREENIGING

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

86ste ALGEMEENE VERGADERING

der

NEDERLANDSCHE CHEMISCHE VEREENIGING

op 25 en 26 Juli 1940 te UTRECHT.

Zie voor het volledige programma dezer vergadering
het eerstvolgende nummer van het Chemisch Weekblad.

VERANDERINGEN EN AANVULLINGEN VAN DE LEDENLIJST 1940.

- Blz. 32: Broekman (Dipl. Ing. D. P.), Ubbergen, U. 16 „Den-
nendal”, scheik. b.d. N.V. Papierfabriek „Gelderland”
te Nijmegen.
„ 34: Bijkerk (drs. R.), Enschede, Kortenaerstraat 71, leeraar
H.T.S., lyceum en H.B.S. A.
„ 35: Cohen (Dr. F. H.), Delden (O.), Pension Lammersen.
„ 42: Favejee (Dr. J. C. L.), Wageningen, Nudestraat 5.
„ 47: Hagethorn (Mej. Ir. N. E. M.), Delft, Ruys de Beren-
brouckplein 10.
„ 50: Hermann (Dr. F. J.), Zwolle, Frisia State.
„ 51: Holleman (drs. J. W.), Sas van Gent, Het Park, scheik.
b.d. Eerste Ned. Coöp. Suikerfabr.
„ 57: Kiewiet de Jonge (C.), Groningen, Jan Lutmastraat 27A,
fabr. v. lakken en vernissen.
„ 61: Labryère (Dr. W.), den Haag, Valkenboschlaan 86.
„ 67: Meulenhoff (Dr. Ir. J.), Bloemendaal, Ign. Bispinck-
laan 8.
„ 90: Veld (Ir. F. A. in 't), Hilversum, Paulus Potterlaan 12,
scheik. N.V. Polak en Schwarz's Essencefabr.
„ 91: Veskoren (drs. J.), Groningen, Schoolstraat 31c.
„ „: Vessem (J. C. van), chem. cand., Hilversum, Hilverts-
weg 249.
„ 96: Weyl (J.), chem. cand., Leiden, Roodenburgerstraat 1a.
„ 98: Wijga (drs. P. W. O.), Utrecht, Buys Ballotstraat 41.
„ „: Wijk Jr. (Ir. D. J. van), Rijswijk (Z.-H.), Koninginne-
laan 77.

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

Aangeboden betrekkingen, werk, subsidies, enz.**

Burgemeester en Wethouders van Amsterdam roepen solli-
citanten op voor de betrekking van directeur van den centralen
dienst voor de levensmiddelenvoorziening. Zie verder de adver-
tentie in No. 24.

Gevraagde betrekkingen ¹⁾.

No. 84. Chem. drs., 28 jaar, organicus en bacterioloog, labo-
ratoriumpraktijk levensmiddelenonderzoek en chem.-pharm. in-
dustrie, zoekt betrekking.

No. 90. Chem. drs., bekend met levensmiddelenleer en bac-
teriologie, zoekt betrekking.

No. 94. Dr. in de scheikunde te Amsterdam is bereid lessen
te geven in schei- en natuurkunde bij het gymnasium en middel-
baar onderwijs en met studenten te repeteeren: anorg., organ.,
fysische en physiol. chemie.

No. 568. Drs. in de scheikunde (physico-chem.), 34 jaar,
zoekt werkkring. Ervaring: gastechn., rubber, gaskatalyse, zoo-
wel lab. als bedrijf en apparaten-constructie. Langdurig verblijf
in het buitenland, goede talenkennis, op de hoogte met bedrijfs-
administratie en octrooizaken.

No. 576. Scheikundig ingenieur, 25 jaar, diploma Delft 1939,
zoekt tengevolge van demobilisatie een passenden werkkring.

Bij voorkeur zag hij zich geplaatst als leeraar of als „Research-
worker”. Beschikt over uitstekende referenties en heeft 1 jaar
praktijk als leeraar scheikunde en natuurkunde bij het middelbaar
technisch onderwijs.

No. 615. Chem. dra., 28 jaar, kunnende typen, door de tijds-
omstandigheden zonder betrekking, zoekt administratieven werk-
kring, reeds 1 jaar praktijk in chemische fabriek, aanleg voor
organisatorische werkzaamheden.

No. 616. Diplom-Ingenieur, 24 jaar, gedemobiliseerd vaan-
drig, fysische chemie, uitstekende referenties, zoekt werkkring.

***) Men raadplege ook steeds de advertenties.

¹⁾ Plaatsing gratis voor leden.

Brieven te richten tot de Chem. Arbeidsbeurs, 's-Gravenhage,
Willem Witsenplein 6 (met ingesloten porto voor doorzending).

Men wordt verzocht dadelijk bericht te zenden, indien de
plaatsing niet meer noodig is.

541.123.2.012.4 DE INWERKING VAN GASSEN OP VASTE METALEN

door

J. D. FAST.

1. Inleiding.

Het probleem van de wisselwerking tusschen gasen en vaste metalen is zoowel van theoretisch als van technisch belang. Wat het technische belang betreft, zij bijv. gewezen op den last, dien men in de hoogvacuumtechniek ondervindt van onder bepaalde omstandigheden uit metalen vrijkomende gasen. Omgekeerd maakt men hier juist een nuttig gebruik van metalen, die in staat zijn gasen, welke op andere plaatsen vrijkomen, te absorberen (zg. getters). In denzelfden tak van de techniek ondervindt men soms ook moeilijkheden met gasen, die van buitenaf door metalen wanden van hooggeëvacueerde buizen diffundeeren, welke diffusie in enkele gevallen zelfs reeds bij kamertemperatuur op kan treden.

Wat de eigenlijke metaaltechniek betreft, zij bijv. gewezen op den nadeeligen invloed, die in het metaal opgeloste gasen op de mechanische bewerkbaarheid hebben. Voorbeelden hiervan zijn de vaak na het beitsen in zuren optredende tijdelijke brosheid van ijzer als gevolg van waterstofopneming en de blijvende brosheid van door persen en sinteren uit de poeders vervaardigd titaan en zirkoon als gevolg van opgeloste zuurstof en stikstof. Van groot belang is ook de schade, die de in de techniek toegepaste metalen als gevolg van chemische aantasting door gasen ondervinden en we doelen dan in het raam van dit artikel speciaal op die gevallen van corrosie, waarin geen vloeistoffen medewerken.

We zullen ons hier beperken tot een bespreking van de aantasting van vaste metalen door gasen. Uit het behandelde zullen enkele praktische conclusies worden getrokken omtrent de werking van de hierboven genoemde metallische „getters” en omtrent de bestendigheid van metalen tegen corrosie.

2. De reactie tusschen gasen en metalen, waarbij naast de metallische phase een nieuwe phase wordt gevormd.

Wordt een metaal door een gas aangetast, dan vormt zich meestal een vaste verbinding op het metaaloppervlak. Bij een nader onderzoek van de optredende verschijnselen moet een streng onderscheid worden gemaakt tusschen de evenwichtstoestanden, zooals deze in toestandsdiagrammen worden opgeteekend en de snelheid waarmee en de wijze waarop deze eindtoestanden bereikt worden. Beschouwen we bijv. de aantasting van de metalen door de zuurstof in de atmosfeer, dan moet worden geconstateerd, dat bij kamertemperatuur geen enkel metaal in den thermodynamischen evenwichtstoestand in aanraking met de lucht bestaanbaar is. Zelfs van de edele metalen bestaan nl. oxyden, die bij kamertemperatuur een O_2 -dissociatiedruk hebben, die ver beneden den partielen druk van de zuurstof in de lucht ligt. De metalen zouden dus, wanneer zij met de lucht in aanraking zijn, op den duur volledig in oxyde moeten overgaan. Is het metaal in een monoatomaire laag

aanwezig, dan vindt deze oxydatie bij niet te lage temperatuur ook spontaan plaats. Bij compacte metalen treedt de buitenste atoomlaag bij kamertemperatuur eveneens vrij snel in reactie¹⁾. De verdere reactie vereischt een diffusie van minstens één der reageerende stoffen door het huidje en een dergelijk materiaaltransport in den vasten toestand vindt bij lage temperaturen in vele gevallen practisch nog niet plaats. De reactie komt dus meestal reeds na de vorming van een zeer dunne oxydhuid (vaak zelfs na de vorming van de monomoleculaire huid¹⁾) practisch tot stilstand. Ook bij hoge temperatuur wordt de reactie door de aanwezigheid van een oxydehuid in hooge mate vertraagd. De snelheid van de reactie wordt meestal geheel bepaald door de diffusiesnelheid in de deklaag, hoewel in sommige gevallen ook de reactiesnelheden aan de grenzen der fasen een rol (soms zelfs een overheerschende rol) kunnen spelen. Bij toenemende laagdikte wordt de diffusie natuurlijk steeds langzamer. Nemen we immers aan, dat de laag reeds zoo dik is, dat de reacties aan de grenzen der fasen als oneindig snel ten opzichte van de diffusie kunnen worden beschouwd, dan blijft het concentratieverschil tusschen de uiteinden van de uit de metaalverbinding bestaande laag constant. Het concentratieverval is dan omgekeerd evenredig met de dikte van de laag. Volgens de diffusiewet van Fick²⁾ geldt dit dan ook voor de diffusiesnelheid en daardoor ook voor de snelheid (dn/dt), waarmee de dikte van de laag (n) toeneemt.

$$\frac{dn}{dt} = \frac{K}{n}$$

geïntegreerd $n^2 = 2Kt$.

De dikte van de laag neemt dus bij constante temperatuur met den wortel uit den tijd toe³⁾ ⁴⁾.

Het optreden van een diffusie in de beschermende laag vereischt het aanwezig zijn van een concentratieverval in deze laag. Men kan zich afvragen hoe dit concentratieverval tot stand komt. In de eerste plaats kan men zich voorstellen, dat de diffundeerende component zich langs de kristallietgrenzen beweegt en dat de verbinding zelf streng stoichiometrisch van samenstelling blijft. De kristallietgrenzen hebben echter op de meeste diffusieprocessen in den vasten toestand een veel kleineren invloed, dan men wel eens

¹⁾ In het algemeen zal deze oxydatie van het oppervlak (anders gezegd de vorming van een chemi-geadsorbeerde laag zuurstof) een zekere, zij het ook meestal kleine activeeringsenergie vereischen, waardoor bij zeer lage temperatuur zelfs dit proces niet merkbaar plaats vindt. Vgl. E. J. W. Verwey en J. H. de Boer, Rec. trav. chim. 55, 675 (1936), en J. H. de Boer en H. H. Kraak, Rec. trav. chim. 56, 1103 (1937). Vgl. ook: J. H. de Boer, Electron Emission and Adsorption Phenomena. (Cambridge 1935; Deutsche uitgave: Leipzig 1937). Par. 21 en Hoofdstuk VI.

²⁾ Volgens deze wet is de diffusiestroom $\frac{dm}{dt}$ in de richting van het concentratieverval (x-richting) evenredig met dat concentratieverval.

$$\frac{dm}{dt} = D \frac{dc}{dx}$$

Hierin is de diffusiestroom de hoeveelheid stof, die per eenheid van tijd door de loodrecht op de x-as staande eenheid van oppervlakte diffundeert. Deze wet vormt slechts een eerste benadering van de werkelijkheid, daar D in vele gevallen niet constant, maar afhankelijk van de concentratie is.

³⁾ G. Tammann, Z. anorg. allgem. Chem. 111, 78 (1920).

⁴⁾ N. B. Pilling en R. E. Bedworth, J. Inst. Metals 29, 529 (1923).

gemeend heeft aan te moeten nemen en ook in de ons hier interesseerende gevallen is tot nu toe van een invloed van kristallietgrenzen nog niets gebleken. (Een groote invloed van de kristallietgrenzen op de diffusiesnelheid is bijv. geconstateerd bij de diffusie van ThO_2 ⁵⁾ en Th ⁶⁾ door wolfram, waarbij men echter moet bedenken, dat deze in wolfram onoplosbare of practisch onoplosbare stoffen⁷⁾ bij de experimenten reeds bij voorbaat tusschen de kristallietgrenzen aanwezig waren, terwijl bovendien wolfram een stof met een abnormaal kleine vastheid der kristalgrenzen is, welke vastheid door de aanwezigheid van ThO_2 resp. Th nog wordt verlaagd).

Men kan zich ook voorstellen, dat de diffundeerende component zich door het rooster van de gevormde verbinding beweegt. Het voor de diffusie noodzakelijke concentratieverval kan dan slechts tot stand komen, indien afwijkingen van de exact stoichiometrische samenstelling kunnen optreden. Inderdaad is in de tot nu toe onderzochte gevallen gebleken, dat de diffusie door de beschermende lagen op deze wijze plaats vindt. Dit is mogelijk doordat vele binaire verbindingen in het systeem van hun componenten een zeker existentiegebied (één phase-gebied; homogeniteitsgebied) hebben, waarbinnen de atoomverhouding continu kan veranderen. Het existentiegebied van de verbinding „FeO” bleek zelfs geheel buiten de stoichiometrische samenstelling te liggen⁸⁾. Een overmaat van den component *B* in de binaire verbinding *AB* kan op drie verschillende wijzen in vaste oplossing aanwezig zijn⁹⁾:

1. De overmaat *B* is op z.g. tussenroosterplaatsen ondergebracht.
2. Een gedeelte van de atomen *A* is verwijderd, waardoor gaten in het deelrooster van *A* zijn ontstaan.
3. Een gedeelte van de atomen *A* is door atomen *B* vervangen (zie figuur 1).

Bij de hier ter sprake komende metaal-metalloïdverbindingen hebben we gewoonlijk met de typen 1 en 2 te doen (type 3 is om energetische redenen bij ionenverbindingen zeer onwaarschijnlijk). In het algemeen zijn de positieve ionen belangrijk kleiner dan de negatieve, waardoor bij het optreden van type 1 meestal een overmaat metaal aanwezig is (*B*=metaal). Bevat de homogene mengphase een overmaat metalloïd, dan is in de meeste gevallen de aanwezigheid hiervan op tussenroosterplaatsen om geometrische redenen onwaarschijnlijk en moet type 2 worden verwacht (*A* = metaal)¹⁰⁾.

Wat diffundeert er nu, het metaal of het gas of

beide? Vroeger nam men als vanzelfsprekend aan, dat het gas door de huid dringt en daarna met het metaal onder de laag reageert. Sedert 1932 heeft men echter experimenteel nagegaan, wat er gebeurt bij de aantasting van verschillende metalen door zuurstof, zwavel en halogeen en in de tot nu toe onderzochte gevallen is gebleken, dat juist het omgekeerde gebeurt: het metaal diffundeert door de metaalverbin-

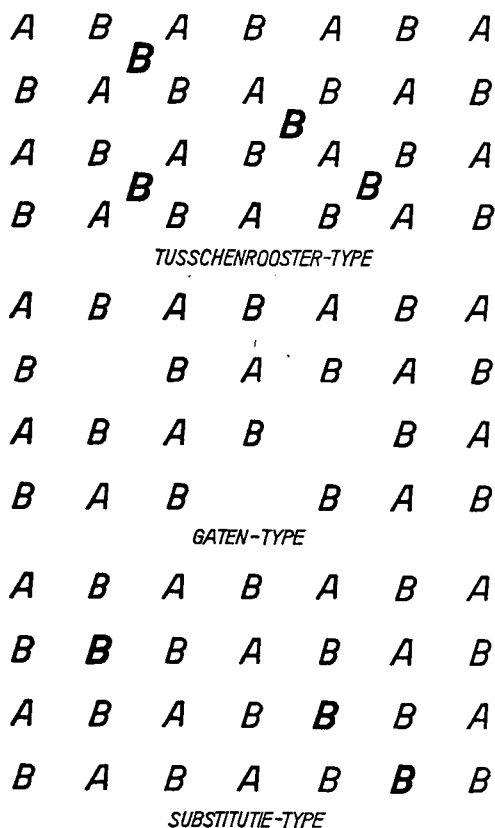


Fig. 1. Een overmaat van de component *B* in de binaire verbinding *AB* kan op drie verschillende wijzen in vaste oplossing aanwezig zijn. (Schematische voorstelling van Wagner en Schottky).

ding naar den buitenkant en reageert daar met het metalloïd¹¹⁾. Oxydeert men bv. een koperdraad onder geschikte omstandigheden van temperatuur en druk door en door, dan blijkt hij van binnen hol te zijn geworden. Omwikkelt men stukken ijzer of koper met een platinadraad, dan wordt deze draad bij de oxydatie bij hoge temperatuur door de groeiende oxydelagen geheel ingesloten¹²⁾. Een zeer overtuigende proef voor het geval van de aantasting van zilver door zwavel werd in 1933 door Wagner beschreven¹³⁾. Een zilveren plaatje, twee geperste plaatjes van Ag_2S en een glazen buis met zwavel werden met behulp van spiraalveeren tegen elkaar aan gedrukt (figuur 2). Bij een verhitting op 220°C (waarbij het Ag_2S zich in de boven 179° stabiele α -modificatie bevindt) bleek de cilinder Ag_2S I practisch niet van gewicht te veranderen. Het zilveren

¹¹⁾ Zie bijv.: C. Wagner, Z. physik. Chem. B 21, 25 (1933) en 32, 447 (1936); K. Fischbeck, Z. Metallkunde 24, 313 (1932); K. Nagel en C. Wagner, Z. physik. Chem. B 25, 71 (1934); C. Tubandt, H. Reinhold en A. Neumann, Z. Elektrochem. 39, 227 (1933); C. Wagner en K. Grünewald, Z. physik. Chem. B 40, 455 (1938).

¹²⁾ Vgl. K. Fischbeck, Chem. Fabrik 11, 525 (1938).

¹³⁾ C. Wagner, Z. physik. Chem. B 21, 25 (1933).

⁵⁾ W. Geiss en J. A. M. van Liepmt, Z. anorg. allgem. Chem. 168, 107 (1927).

⁶⁾ P. Clausen, Physica 7, 193 (1927).

⁷⁾ Volgens enkele onderzoekers bezit thorium bij hoge temperaturen een zeer geringe oplosbaarheid in wolfram, waardoor het, zij het ook met veel kleinere snelheid, ook in staat zou zijn door het kristalrooster van wolfram te diffundeeren. Zie: I. Langmuir, J. Franklin Inst. 217, 543 (1934). G. R. Fonda, A. H. Young en A. Walker, Physics 4, 1 (1933).

⁸⁾ E. R. Jette en F. Foote, J. Chem. Phys. 1, 29 (1933).

⁹⁾ C. Wagner en W. Schottky, Z. physik. Chem. B 11, 163 (1930).

¹⁰⁾ Is in alihalogeenide-kristallen een overmaat alkalimetaal aanwezig, dan moet men zich volgens J. H. de Boer voorstellen, dat in het rooster een aantal negatieve ionen ontbreekt, dus dat ook hier type 2 optreedt. (Zie J. H. de Boer, Rec. trav. chim. 56, 301 (1937) en Chem. Weekblad 35, 542 (1938); vgl. ook W. Schottky, Z. physik. Chem. B 29, 335 (1935)).

plaatje werd lichter en evenveel werd de cilinder Ag_2S II zwaarder. Bovenop dezen laatsten cilinder groeide een zichtbare zilver sulfide-prop in de glazen buis naar binnen. De cilinder Ag_2S I diende dus slechts als een doorgangshuis.

Uitgaande van de hypothese, dat niet neutrale atomen, maar ionen en electronen diffundeeren, kon Wagner de reactiesnelheid uit fysisch-chemische eigenschappen van de gevormde verbinding berekenen en wel uit de affiniteit van de reactie, het elektrische

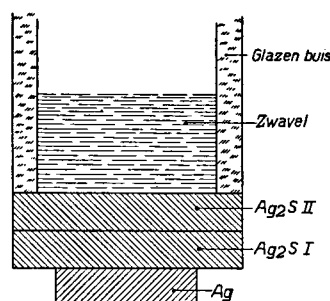


Fig. 2. Bij de inwerking van zwavel op zilver, waarop zich reeds een sulfidelaag bevindt, diffundeert het zilver door deze laag naar de zwavel, waardoor het zilveren plaatje lichter en het plaatje Ag_2S II zwaarder wordt. Plaatje Ag_2S I verandert niet van gewicht. (Proef van Wagner).

geleidingsvermogen van de gevormde verbinding en het aandeel, dat de ionen en electronen in dit geleidingsvermogen hebben. De overeenstemming tussen berekening en experiment was voor de genoemde reactie en ook bijv. voor de aantasting van koper door zuurstof onder vorming van Cu_2O bevredigend. We hebben dus te doen met een diffusie van positieve ionen en electronen.

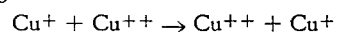
Ontstaan bij de aantasting van vaste metalen verbindingen, die het eerste type van mengkristallen vormen (zie fig. 1), dan bevindt zich een overmaat metaalionen op tussenroosterplaatsen. Deze kunnen zich onder geschikte omstandigheden (vergezeld van een aequivalent aantal electronen) van holte tot holte door het tussenrooster naar den buitenkant van de laag bewegen. Aangenomen zou kunnen worden, dat dit bijv. het geval is bij ZnO en CdO ¹⁴⁾ en eveneens bij Al_2O_3 en Ta_2O_5 ¹⁵⁾. Men kan hier echter ook aan de mogelijkheid van onbezette zuurstofplaatsen denken¹⁶⁾, in welk geval de verdikking van de laag ook tot stand zou kunnen komen door een diffusie van zuurstofionen door de laag in de richting van het metaal en van electronen in tegengestelde richting. Het aanwezig zijn van een zeer kleine overmaat metaal boven de stoichiometrische samenstelling in deze verbindingen kan worden afgeleid¹⁷⁾ uit het feit, dat het (zeer kleine) elektrische geleidingsvermogen bij toenemenden zuurstofdruk daalt¹⁸⁾.

In de verbindingen, die mengkristallen van het tweede type vormen (fig. 1), is een overmaat metalloïd aanwezig of juist gezegd een ondermaat metaal.

Evenals bij het eerste type is nl. het deelrooster van het metalloïd volledig bezet, maar in dit geval zijn er open plaatsen in het deelrooster der metaalionen. Voor „FeO” kon dit door een combinatie van röntgenographische en dichtheidsmetingen experimenteel worden aangetoond⁸⁾. Hetzelfde bleek het geval te zijn bij FeS en FeSe ¹⁹⁾. Op analoge wijze moeten ook voor Cu_2O ²⁰⁾, Cu_2S , NiO ²¹⁾, CoO , enz. gaten in het deelrooster van metaal worden aangenomen. Voor zoover we hier met oxyden te doen hebben, neemt het elektrische geleidingsvermogen bij stijgenden zuurstofdruk, d.w.z. stijgend zuurstofgehalte (of beter: dalend metaalgehalte) toe. Het mechanisme van het metaaltransport door de laag bestaat hier in het springen van metaalionen in aangrenzende gaten, van welke laatste er aan de zijde van de gasphase meer aanwezig zijn dan aan de zijde van het metaal. Een aequivalent aantal electronen moet zich weer in dezelfde richting bewegen en de snelheid van de reactie zal bepaald worden door de snelheid van den langzaamsten partner. In het geval van de inwerking van broom op zilver is dit het electron, in het geval van de inwerking van zuurstof op koper het koperion²²⁾.

Bij de inwerking van broom op zilver treden beide typen van diffusie op. Ook in AgBr van stoichiometrische samenstelling is bij hoge temperatuur in den thermodynamischen evenwichtstoestand reeds een aantal leeg plaatsen in het Ag^+ -deelrooster en een overeenkomstig aantal Ag^+ -ionen op tussenroosterplaatsen aanwezig²³⁾. Door inwerking van broom neemt het aantal Ag^+ -ionen op tussenroosterplaatsen af, het aantal Ag^+ -gaten toe. Het transport van zilver door de bromidelaag komt zoowel tot stand door beweging van zilverionen door het tussenrooster als door beweging der gaten in tegengestelde richting.

Het transport van electronen door de beschermende laag is, zooals uit het voorgaande blijkt, een even noodzakelijke voorwaarde voor het voortschrijden van de aantasting als het transport van ionen. Het mechanisme van het electrontransport moet men zich voor de genoemde voorbeelden als volgt voorstellen. In Cu_2O vindt de opnemng van een overmaat zuurstof aan het buitenoppervlak onder vorming van $\text{O}^{=}$ -ionen plaats en gaat gepaard met den overgang van een aequivalent aantal Cu^+ -ionen in Cu^{++} -ionen. Een electron kan nu van een Cu^+ -ion naar een naburig Cu^{++} -ion („electronengat”) worden doorgegeven volgens de formule



en dit doorgeven kan door de geheele laag worden voortgezet. Tegelijkertijd diffundeeren via de gaten in het rooster Cu^+ -ionen eveneens naar den buitenkant en vormen daar met de opgenomen $\text{O}^{=}$ -ionen nieuwe roostervlakken.

¹⁹⁾ G. Hägg en I. Sucksdorff, Z. physik. Chem. B 22, 444 (1933); G. Hägg en A. L. Kindström, Z. physik. Chem. B 22, 453 (1933).

²⁰⁾ H. Dünwald en C. Wagner Z. physik. Chem. B 22, 212 (1933).

²¹⁾ H. H. von Baumbach en C. Wagner, Z. physik. Chem. B 24, 59 (1934).

²²⁾ C. Wagner, Z. physik. Chem. B 21, 25 (1933) en 32, 447 (1936); Z. angew. Chem. 49, 735 (1936); C. Wagner en K. Grünwald, Z. physik. Chem. B 40, 455 (1938).

²³⁾ J. Frenkel, Z. Physik 35, 652 (1926); C. Wagner en J. Beyer, Z. physik. Chem. B 32, 113 (1936).

¹⁴⁾ H. H. von Baumbach en C. Wagner, Z. physik. Chem. B 22, 199 (1933).

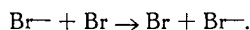
¹⁵⁾ W. Hartmann, Z. Physik 102, 709 (1936).

¹⁶⁾ Vgl. J. H. de Boer en E. J. W. Verwey, Proc. Phys. Soc. 49, extra part 59 (1937).

¹⁷⁾ Vgl. C. Wagner, Z. physik. Chem. B 22, 181 (1933).

¹⁸⁾ Voor het verband tussen geleidingsvermogen en afwijkingen van de stoichiometrische samenstelling zij wat dit tijdschrift betreft o.a. verwezen naar twee publicaties van J. H. de Boer, Chem. Weekblad 32, 106 (1935) en 35, 542 (1938).

In AgBr gaat de opneming van een overmaat broom onder vorming van Br^- -ionen aan de buitenzijde gepaard met een onttrekking van Ag^+ -ionen en electronen aan het rooster, terwijl aan de grens der fasen Ag-AgBr in den stationnair toestand een gelijk aantal ionen en electronen in de laag treedt. De zilverionen en de electronen diffundeeren door het rooster van het bromide naar de buitenzijde, waarbij de doorgifte van electronen tot stand zou kunnen komen volgens de formule



Tot nu toe hebben we slechts gesproken over de gevallen van corrosie, waarbij zich een dichte, samenhangende laag op het metaal vormt. Dit is bij de inwerking van zuurstof volgens Pilling en Bedworth⁴⁾ gewoonlijk het geval wanneer het volume van het gevormde oxyde grooter is dan het volume van het metaal²⁴⁾. Voor zoover „fouten” in de gevormde lagen aanwezig zijn, zijn deze, zooals uit het voorgaande blijkt, van atomaire dimensies.

Is het volume van de gevormde metaalverbinding echter kleiner dan het volume van het metaal, dan ontstaat een poreuze laag. Door de poriën en scheuren bereikt het gas het metaal en de bescherming tegen oxydatie neemt bij dikker worden van de oxydel laag niet toe. Dit is het geval bij de alkalimetalen Li, Na, K, Rb en Cs en bij de aardalkalimetalen Mg, Ca, Sr en Ba⁴⁾ 25). De gewichtstoename is bij de inwerking van zuurstof op deze metalen evenredig met den tijd.

3. De inwerking van gassen op metalen zonder vorming van een nieuwe phase.

In het voorgaande is aangenomen, dat zich op het metaal bij de aantasting door het gas een steeds dikker wordende laag van de verbinding tusschen het gas en het metaal (bijv. oxyde) vormt. Er werd in het geheel geen rekening gehouden met de mogelijkheid, dat het metaal misschien een hoeveelheid gas in vaste oplossing kan bevatten. Inderdaad is de oplosbaarheid van bijv. zuurstof in de meeste metalen zeer klein, maar toch niet te verwaarlozen en in enkele gevallen zelfs zeer groot.

We beschouwen eerst de thermodynamische evenwichtstoestanden en stellen ons bijv. voor, dat een stuk zuiver metaal zich in een absoluut hoogvacuum bij een constante temperatuur van bijv. 1000° C bevindt. Laten we een gas toe, waarvan we den druk geleidelijk laten stijgen, dan zal in het algemeen het volgende gebeuren (zie figuur 3; bij wijze van voorbeeld beschouwen we het systeem ijzer en zuurstof). Eerst neemt het metaal een zekere hoeveelheid gas op, zonder dat nog een nieuwe phase wordt gevormd. Het O-gehalte neemt met den druk toe. De kromme Fe, die voor dit gebied het zuurstofgehalte als functie van den druk weergeeft, heeft gewoonlijk een parabolischen vorm, aangezien de gassen in atomairen vorm in de metalen oplossen. Tenslotte wordt bij een druk p_1 de oplosbaarheidsgrens o_1 bereikt en naast de metallische phase begint zich de laagste oxydphase te vormen. Het systeem bevat dan behalve de gasphase twee vaste fasen en een dergelijk systeem is volgens

den fasenregel bij een bepaalde temperatuur slechts bij één bepaalden druk van het gas in evenwicht. De druk moet dus constant blijven tot al het metaal in „FeO” is overgegaan, beter gezegd tot de grens van het existentiegebied van deze homogene mengphase aan den kant van het laagste O-gehalte (o_2) bereikt is (zooals hiervoor reeds ter sprake kwam, zijn we dan al voorbij de stoichiometrische samenstelling, aangezien „FeO” in den thermodynamischen even-

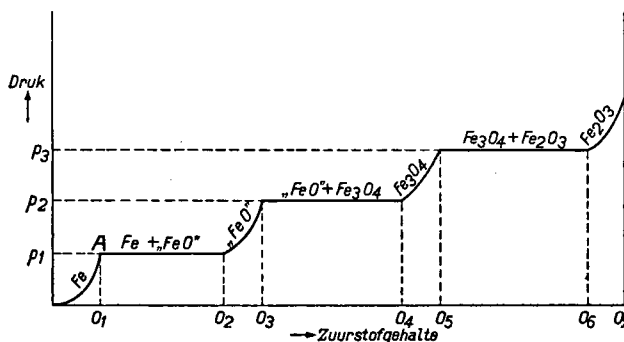


Fig. 3. Schematische voorstelling van de opneming van zuurstof door ijzer bij 1000° C als functie van den zuurstofdruk.

wichtstoestand een van den zuurstofdruk afhankelijk aantal „gaten” in het Fe^{++} -deelrooster bevat). Om het zuurstofgehalte verder te doen stijgen, moet de druk weer toenemen (kromme „FeO”), totdat tenslotte de bovenste grens o_3 van het existentiegebied van „FeO” bij een druk p_2 bereikt is. Dan begint zich naast „FeO” Fe_3O_4 te vormen, enz.

Tot voor betrekkelijk korten tijd waren er geen metalen bekend, waarvan het oploosend vermogen voor zuurstof en stikstof grooter dan 0.01 atoomprocent bij kamertemperatuur is. De grootste oplosbaarheden, die waren gevonden, waren die van zuurstof in zilver en van stikstof in ijzer. De oplosbaarheid van zuurstof in vast zilver werd gemeten door Steacie en Johnson²⁶⁾. Zij bepaalden niet de hoeveelheden gas, die maximaal bij bepaalde temperaturen in vaste oplossing aanwezig kunnen zijn (corresponderende met punt A in fig. 3), maar de hoeveelheden, die bij bekende temperaturen en drukken beneden de verzadigingsgrens door het metaal worden opgenomen. De opgeloste hoeveelheid bleek evenredig met den wortel uit den zuurstofdruk te zijn. Nu is de ontledingsdruk van de oxydphase (Ag_2O), die zich bij overschrijden van de oplosbaarheidsgrens naast de metallische phase vormt, als functie van de temperatuur bekend. Het is dus mogelijk om met behulp van de $\sqrt{p}$ -relatie de maximale oplosbaarheid uit de door Steacie en Johnson opgegeven oplosbaarheden te berekenen. In tabel I vindt men in de eerste kolom de temperaturen in graden Celsius en in de tweede de door de genoemde onderzoekers vermelde oplosbaarheden in volumina gas (omgerekend op 0° C en 76 cm) geabsorbeerd door 1 volume zilver bij een O_2 -druk van 80 cm Hg. We hebben hieraan toegevoegd: in de derde kolom de berekende oplosbaarheden bij een zuurstofdruk van 1 atmosfeer; in de vierde kolom de ontledingsdrukken van Ag_2O , be-

²⁴⁾ We hebben hier niet met een regel zonder uitzonderingen te doen. Hij gaat bijv. niet op voor de oxydatie van wolfram. Zie E. Scheil, Z. Metallkunde 29 209 (1937).

²⁵⁾ Vgl. ook K. Fischbeck, Z. Elektrochem, 39, 316 (1933).

²⁶⁾ E. W. R. Steacie en F. M. G. Johnson, Proc. Roy. Soc. A 112, 542 (1926). Vgl. ook: A. Sieverts en J. Hagenacker, Z. physik. Chem. 68, 115 (1909).

rekend uit $\log p = -2859/T + 6.2853$ ²⁷⁾ (p in atmosferen, T in graden Kelvin); in de vijfde kolom de oplosbaarheden bij deze drukken (d.w.z. de maximale oplosbaarheden); in de zesde kolom de maximale oplosbaarheden in atoomprocenten.

Tabel I.
Oplosbaarheid van zuurstof in vast zilver.

Temp. °C	Oplos- baarheid bij 80 cm druk	Oplos- baarheid bij 1 at	Ontle- dingsdruk van Ag ₂ O in at	Maximale oplosbaar- heid in vol. O ₂ op 1 vol. Ag	Maximale oplosbaar- heid in atoom %
	in vol. gas op 1 vol. metaal				
200	0.142	0.138	1.74	0.182	0.016
300	0.097	0.095	19.8	0.423	0.039
400	0.087	0.085	109	0.887	0.081
500	0.095	0.093	386	1.83	0.17

De maximale oplosbaarheden zijn slechts tot 500° C opgegeven, aangezien vast zilver in evenwicht met Ag₂O boven 507° C volgens Allen²⁸⁾ niet meer bestaanbaar is. Men vindt door extrapolatie dat de oplosbaarheid van zuurstof in vast zilver bij een zuurstofdruk van 1 atmosfeer vlak beneden het smeltpunt hoogstens 2 of 3 volumina zuurstof (van 0° C en 76 cm) op 1 volume zilver bedraagt. Vlak boven het smeltpunt lost 1 volume zilver volgens Sieverts en Hagenacker²⁶⁾ ca. 23 volumina zuurstof op bij een druk van 1 at. Het groote verschil in de oplosbaarheid van zuurstof in vloeibaar en in vast zilver veroorzaakt het bekende verschijnsel van „spatten” bij het stollen van aan de lucht gesmolten zilver.

De oplosbaarheid van stikstof in ijzer voor een gasdruk van 1 atmosfeer werd door Sieverts²⁹⁾ gemeten.

Beneden 750° C is de oplosbaarheid uiterst klein en stellen de evenwichten zich slechts zeer langzaam in, waardoor geen betrouwbare resultaten konden worden verkregen. Bij 750° C en 1 at druk bleek de oplosbaarheid 0.0016, bij 890° C 0.008 atoomprocenten te bedragen. Bij den overgang $\alpha \rightarrow \gamma$ ijzer stijgt de oplosbaarheid plotseling tot een meer dan 12 maal zoo groote waarde en neemt daarna bij stijgende temperatuur af (fig. 4). De opgenomen hoeveelheid gas bleek ook hier weer evenredig met den wortel uit den druk te zijn. Een vorming van één of meer nitriden treedt bij experimenteel bereikbare stikstofdrukken niet op³⁰⁾. Ook de oplosbaarheidsgrens van stikstof in ijzer kan op deze wijze dus niet bepaald worden. Door mengsels van waterstof en ammoniak van een

totalen druk van bijv. 1 at op ijzer in te laten werken, is het echter mogelijk het systeem ijzer-stikstof tot grootere stikstofgehalten te onderzoeken³¹⁾. Houdt men de temperatuur bijv. op 525° C en leidt men verschillende gasmengsels over het ijzer, dan neemt bij

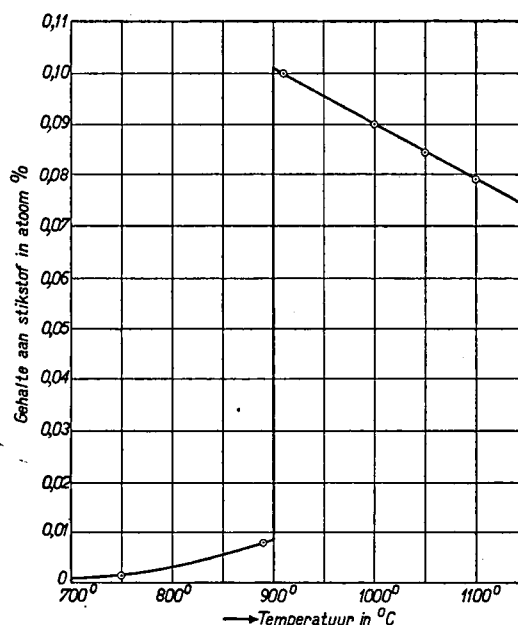


Fig. 4. Oplosbaarheid van stikstof in vast ijzer bij een gasdruk van 1 atmosfeer. (Volgens Sieverts).

stijgend gehalte aan ammoniak de hoeveelheid stikstof, die in vaste oplossing wordt opgenomen, toe, totdat zich tenslotte bij een NH₃-gehalte van 17.7 % naast de dan verzadigde oplossing, ijzernitride van de samenstelling Fe₄N begint te vormen. We krijgen dus weer hetzelfde beeld als in figuur 3, waarin echter in

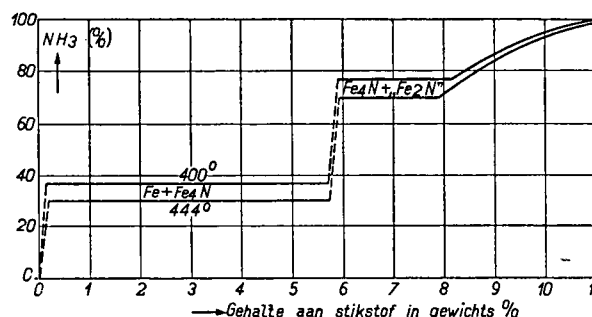


Fig. 5. Inwerking van mengsels van waterstof en ammoniak van een totalen druk van 1 atmosfeer op ijzer bij 400° en 444° C. Het stikstofgehalte in den metastabielen evenwichtstoestand is als functie van het aantal volumeprocenten NH₃ in de gasphase uitgezet.

(Volgens Brunauer, Jefferson, Emmett en Hendricks):

dit geval het percentage NH₃ als ordinaat en het stikstofgehalte als abscis moet worden uitgezet (fig. 5). In den thermodynamischen evenwichtstoestand zou-

²⁷⁾ F. G. Keyes en H. Hara, J. Am. Chem. Soc. **44**, 479 (1922); G. N. Lewis, Z. physik. Chem. **55**, 449 (1906). Vgl. ook: A. F. Benton en L. C. Drake, J. Am. Chem. Soc. **54**, 2186 (1932). Deze laatste schrijvers vinden beneden 200° C waarden die niet aan bovenstaande formule voldoen, maar aan $\log p = -3061/T + 6.61$.

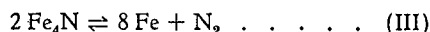
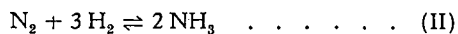
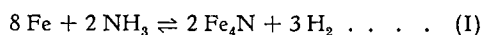
²⁸⁾ N. P. Allen, J. Inst. Metals **44**, 317 (1932). Volgens dezen onderzoeker vormen Ag en Ag₂O bij 507° C en 414 atmosfeer een eutecticum.

²⁹⁾ A. Sieverts, Z. physik. Chem. A **155**, 299 (1931); A. Sieverts en G. Zapf, Z. physik. Chem. A **172**, 314 (1935).

³⁰⁾ E. Baur en G. L. Voerman, Z. physik. Chem. **52**, 467 (1905) en E. B. Maxted, J. Soc. Chem. Ind. **37**, 105 (1918) trachtten tevergeefs ijzernitride te verkrijgen door inwerking van stikstof op ijzer bij drukken tot 200 at en temperaturen van 400° tot 700° C.

³¹⁾ Vgl. bijv. A. A. Noyes en L. B. Smith, J. Am. Chem. Soc. **43**, 475 (1921); P. H. Emmett, S. B. Hendricks en S. Brunauer, J. Am. Chem. Soc. **52**, 1456 (1930); S. Brunauer, M. E. Jefferson, P. H. Emmett en S. B. Hendricks, J. Am. Chem. Soc. **53**, 1778 (1931); E. Lehrer, Z. Elektrochem. **36**, 383, 460 (1930); G. Hägg, Z. physik. Chem. B **8**, 455 (1930).

den wij bij deze vorming van Fe_4N met de volgende evenwichten te doen hebben:



De storende reacties II en III stellen zich echter slechts zoo langzaam in, dat men er practisch geen rekening mede behoeft te houden. Het metastabiele evenwicht I stelt zich daarentegen betrekkelijk snel in, waardoor het mogelijk is de reactieconstante te bepalen voor temperaturen, waarbij het NH_3 eigenlijk reeds tot op een onderdeel van een procent na gedissocieerd zou moeten zijn bij den heerschenden druk of anders gezegd, waarbij men in den evenwichtstoestand een druk van duizenden atmosferen stikstof zou moeten aanwenden om de NH_3 -concentratie te handhaven. Deze theoretische stikstofdruk is juist gelijk aan den dissociatiedruk van Fe_4N en kan als volgt berekend worden. De reactieconstanten worden gegeven door de vergelijkingen:

$$K_1 = \frac{(p_{\text{H}_2})^3}{(p_{\text{NH}_3})^2}; K_2 = \frac{(p_{\text{NH}_3})^2}{(p_{\text{N}_2}) \cdot (p_{\text{H}_2})^3}; K_3 = p_{\text{N}_2}.$$

$$\text{Hieruit volgt } K_3 = p_{\text{N}_2} = \frac{1}{K_1 \cdot K_2}.$$

Bij 525°C ligt, zooals hiervoor ter sprake kwam, het evenwichtsgehalte aan NH_3 in het gasmengsel van 1 at bij 17.7 %. Hieruit berekent men: $K_1 = 17.8$. K_2 is uit het werk van Haber bekend en bedraagt bij de genoemde temperatuur 9.3×10^{-6} . Fe_4N heeft dus bij 525°C een ontledingsdruk van ca. 6000 at. Uit een graphische voorstelling van Lehrer³²⁾ van de dissociatiedrukken der ijzer-nitriden als functie van de temperatuur, leiden we voor Fe_4N het volgende verband tusschen den druk in atmosferen en de temperatuur in $^\circ\text{K}$ af:

$$\log p = -1760/T + 5.99.$$

Men berekent hieruit, dat de vormingswarmte van deze verbinding ca. 4.0 kcal bedraagt en dat ze reeds bij 20°C een ontledingsdruk van ca. 1 atmosfeer heeft in den evenwichtstoestand.

De oplosbaarheid van stikstof in α -ijzer (in evenwicht met Fe_4N) bedraagt volgens Eisenhut en Kaupp³³⁾ 1.7 atoom % bij 591°C en 1.3 atoom % bij 450°C . De ontledingsdrukken van Fe_4N bedragen bij deze temperaturen (berekend uit bovenstaande formule) 8900 en 3600 at. Met behulp van de $\sqrt{p}$ -relatie berekenen we hieruit voor de oplosbaarheid van stikstof in ijzer bij een gasdruk van 1 at de volgende waarden: 0.018 atoom % bij 591°C en 0.022 atoom % bij 450°C . Deze waarden lijken in verband met de door Sieverts gevonden oplosbaarheden bij 750°C en 890°C (zie hiervoor) veel te groot. Bevredigender waarden krijgen we door bij de berekening van de door Köster³⁴⁾ gevonden

maximale oplosbaarheden uit te gaan. In tabel II vindt men in de eerste kolom de temperatuur in graden Celsius, in de tweede de oplosbaarheden volgens Köster, in de derde de berekende dissociatiedrukken van Fe_4N , in de vierde de berekende oplosbaarheden voor een stikstofdruk van 1 atmosfeer.

Tabel II.
Oplosbaarheid van stikstof in ijzer.

Temp. $^\circ\text{C}$	Maximale oplos- baarheid in atoom %	Ontledingsdruk van Fe_4N in at	Oplosbaarheid bij 1 at druk in atoom %
400	0.08	2370	0.0016
300	0.04	830	0.0014
200	0.02	186	0.0015
100	0.004	19	0.001

Sieverts vond een oplosbaarheid van 0.0016 atoom % bij 750°C en 1 at N_2 -druk. Indien we aan de waarden van Köster en aan bovenstaande berekeningen eenige waarde mogen toekennen, dan volgt er uit, dat de oplosbaarheid bij 1 at van 100°C tot 750°C vrijwel constant blijft en dat dus de oplossingswarmte in dit temperatuurgebied ongeveer gelijk aan nul is.

Uit het voorgaande blijkt, dat zelfs de oplosbaarheden van zuurstof in zilver en van stikstof in ijzer slechts betrekkelijk klein zijn. Ook de oplosbaarheid van waterstof³⁵⁾ is in de meeste vaste metalen, bijv. in aluminium, platina, zilver, koper, cobalt, ijzer en nikkel, slechts klein. Ze neemt in de genoemde volgorde toe. Voor elk dezer metalen afzonderlijk werd bij constanten druk een toeneming van de oplosbaarheid met de temperatuur en bij constante temperatuur een met den wortel uit den druk evenredige oplosbaarheid gevonden. De oplosbaarheid bedraagt bij een gasdruk van 1 atmosfeer vlak beneden het smeltpunt ca. 0.1 atoom % waterstof in nikkel en ca. 0.01 atoom % in koper. De maximale oplosbaarheden zijn niet aan te geven, aangezien zich bij experimenteel bereikbare drukken en temperaturen geen nieuwe fasen d.w.z. geen hydriden vormen³⁶⁾.

Er zijn ook metalen met een zeer groot oplossend vermogen voor waterstof bekend. Het klassieke voorbeeld hiervan is palladium, welk metaal maximaal 0.5 tot 1 atoom waterstof per atoom palladium kan opnemen. Later is gevonden, dat ook verschillende andere metalen groote hoeveelheden waterstof op kunnen nemen, bijv. de metalen van de vierde en vijfde hoofdgroep van het periodieke systeem: titanium, zirconium, hafnium, thorium en vanadium, niobium, tantalum. In al deze metalen neemt de oplosbaarheid bij constanten druk bij stijgende temperatuur af, d.w.z. de oplossingswarmte is positief. Bij zeer

³⁵⁾ Overzichtsartikelen: A. Sieverts, Z. Metallkunde 21, 37 ((1929); G. Borelius, Metallwirtschaft 8, 105(1929); C. J. Smithells, Gases and Metals, London 1937; O. Kubaschewski, Z. Elektrochem. 44, 152 (1938).

³⁶⁾ Weliswaar zijn er in deze groep van metalen enkele hydriden bekend, bijv. de door Wurtz in 1844 ontdekte, sterk endotherme verbinding CuH (vgl. A. Sieverts en A. Gotta, Ann. 453, 289 (1927) en F. A. McMahon en P. L. Robinson, J. Chem. Soc. 854 (1934)), maar deze konden nog niet worden verkregen door inwerking van moleculaire waterstof op de metalen. Voor het genoemde koperhydride berekenen Sieverts en Gotta een dissociatiedruk van ca. 10^{13} atmosferen bij 20°C .

³²⁾ E. Lehrer, Z. Elektrochem. 36, 383 (1930); fig. 7.

³³⁾ O. Eisenhut en E. Kaupp, Z. Elektrochem. 36, 392 (1930). Vgl. ook: A. Fry, Krupp. Monatsh. 4, 148 (1923) en Stahl u. Eisen 43, 1271 (1923).

³⁴⁾ W. Köster, Arch. Eisenhüttenw. 3, 637 (1930). Vgl. ook: D. Séférian, Étude de la formation des nitrures de fer par fusion et du système fer-azote, Paris 1935. (Ook deze onderzoeker vindt kleinere maximale oplosbaarheden dan Eisenhut-Kaupp en Fry).

groote gehalten aan waterstof treden naast de vaste oplossingen goed gedefinieerde hydriden op³⁷⁾. De genoemde metalen kunnen echter alle verscheidene atoomprocenten waterstof bevatten zonder dat een nieuwe phase wordt gevormd. In het geval van het systeem palladium-waterstof kwamen Hoitsema en Bakhuis Roozeboom³⁸⁾ op grond van phasentheoretische beschouwingen zelfs tot de conclusie, dat nergens in het systeem een verbinding optreedt, maar dat in een groot concentratiegebied twee onvermengbare vaste oplossingen naast elkaar aanwezig zijn.

Later werd de waterstofrijke phase meestal als de verbinding Pd_2H beschouwd³⁹⁾, welke zoowel een overmaat als een ondermaat waterstof kan bevatten. Het is echter interessant te constateeren, dat verschillende onderzoekers⁴⁰⁾ op grond van röntgenographische onderzoekingen weer min of meer tot de oudere opvatting zijn teruggekeerd.

Enkele van deze metalen met een zeer groot oplosend vermogen voor waterstof, blijken eveneens groote hoeveelheden zuurstof en stikstof in vaste oplossing te kunnen bevatten. Dit werd vnl. onderzocht voor het geval van de oplosbaarheid van zuurstof en stikstof in zirconium⁴¹⁾, maar ook titanium⁴²⁾ bleek groote hoeveelheden van deze gasen te kunnen oplossen. Beide metalen vertoonen in den zuiveren toestand bij een goed gedefinieerde temperatuur (865°C voor zirconium⁴³⁾ ⁴⁴⁾ en 885°C voor titanium⁴²⁾ ⁴⁵⁾) een enantiotropen overgang van den hexagonaal dichtst gepakten in den kubisch ruimtelijk gecentreerden vorm⁴⁶⁾. Hebben ze echter zuurstof of stikstof opgenomen, dan vertoonen ze een overgangsgebied, dat bij stijgend gasgehalte grooter wordt (bij de samenstelling 90 atoom % Zr + 10 atoom % O bijv. strekt het overgangsgebied zich over meer dan 600° uit). Men kan dit phasentheoretisch slechts verklaren door aan te nemen, dat bij de gasopneming geen nieuwe phase wordt gevormd. Bij een röntgenographisch onderzoek, uitgevoerd door Burgers en Jacobs, kon dit worden bevestigd. Zelfs een preparaat van de samenstelling 60 atoom % Zr + 40 atoom % O bleek nog slechts één hexagonaal rooster te vertoonen, waarvan echter de roosterconstanten ten opzichte van die van zuiver zirconium belangrijk vergroot waren⁴⁷⁾. Bij proeven over de opneming van stikstof door zirconium bleek de grens van de oplosbaarheid bij ongeveer 80 atoom % Zr + 20 atoom % N te liggen. Laat men het metaal meer stikstof op-

nemen, dan wordt naast de verzadigde hexagonale oplossing het kubische nitride ZrN gevormd. De roosterconstanten van zirconium worden door de opneming van stikstof nog meer vergroot dan door de opneming van zuurstof, zooals moge blijken uit tabel III, waarin deze waarden voor zuiver zirconium en voor preparaten met 10 % zuurstof resp. 10 % stikstof zijn vermeld.

Tabel III.

Roosterconstanten van zuiver zirconium en van zuurstof- en stikstofhoudend zirconium.

Samenstelling in atoom %	Roosterconstanten in Å	
	a	c
100 % Zr	3.225	5.13 ⁴
90 % Zr + 10 % O	3.236	5.15 ¹
90 % Zr + 10 % N	3.25	5.21

Bij een nog niet gepubliceerd onderzoek over de oplosbaarheid van zuurstof in titanium⁴⁸⁾ bleken practisch dezelfde verschijnselen op te treden als bij de overeenkomstige proeven met zirconium. De verzadigingsgrens van de vaste oplossing ligt in elk geval bij een grooter zuurstofgehalte dan met de samenstelling 75 atoom % Ti + 25 atoom % O overeenkomt. Bij de gasopneming door zirconium en titanium nemen niet alleen de roosterconstanten, maar ook de soortelijke gewichten toe. Dit wijst er op, dat de zuurstof- resp. stikstofatomen in de tusschenruimten van het metaalrooster worden opgenomen en dat geen metaalatomen zelve door zuurstof resp. stikstof worden vervangen. Voor een preparaat van de samenstelling 90 atoom % Zr + 10 atoom % O⁴⁹⁾ werden zoowel de samenstelling en de roosterconstanten, als de volumetoeneming en het soortelijk gewicht met groote nauwkeurigheid bepaald. De met behulp van een hydrostatische balans bepaalde volumetoeneming (1.05 %) bleek in goede overeenstemming te zijn met de uit de roosterconstanten berekende toeneming (1.0 %). Bovendien bleek het uit de roosterconstanten en de samenstelling berekende soortelijke gewicht (6.601) nauwkeurig overeen te komen met de experimentele waarde (6.600), indien bij de berekening werd aangenomen, dat alle zuurstof zich op plaatsen in het tusschenrooster bevindt, terwijl de roosterplaatsen zelve op de normale wijze met metaalatomen bezet zijn (in de berekening werd m.a.w. bij het gewicht van de elementaire cel van het zuurstofvrije metaal, het gewicht van de gemiddeld per cel aanwezige hoeveelheid zuurstof eenvoudig opgeteld). In deze vaste oplossing bevinden zich dus alle zuurstofatomen op zg. tusschenroosterplaatsen.

Zooals we boven gezien hebben, is bij de inwerking van stikstof op ijzer de evenwichtsdruck behoorende bij de oplosbaarheidsgrens (correspondeerende met punt A in figuur 3) te groot om langs directen weg te kunnen worden gemeten. Bij de inwerking van zuurstof of stikstof op zirconium en titanium daarentegen zijn de evenwichtsdrucken bij de oplosbaarheidsgrenzen te klein voor een directe meting. Zelfs

³⁷⁾ Zie G. Hägg, Z. physik. Chem. B. 11, 433 (1931).

³⁸⁾ C. Hoitsema, Z. physik. Chem. 17, 1 (1895).

³⁹⁾ Vgl. bijv. J. O. Linde en G. Borelius, Ann. Physik 84, 747 (1927); L. J. Gillespie en F. P. Hall, J. Am. Chem. Soc. 48, 1207 (1926).

⁴⁰⁾ F. Krüger en G. Gehm, Ann. Physik 16, 174 (1933); E. A. Owen en J. I. Jones, Proc. Physic. Soc. 49, 603 (1937).

⁴¹⁾ J. H. de Boer en J. D. Fast, Rec. trav. chim. 55, 459 (1936).

⁴²⁾ J. H. de Boer, W. G. Burgers en J. D. Fast, Proc. Akad. Wetenschappen, Amsterdam 39, 515 (1936).

⁴³⁾ R. Vogel en W. Tonn, Z. anorg. allgem. Chem. 202, 292 (1931).

⁴⁴⁾ J. H. de Boer, P. Clausen en J. D. Fast, Rec. trav. chim. 55, 450 (1936).

⁴⁵⁾ J. D. Fast, Rec. trav. chim. 58, 973 (1939).

⁴⁶⁾ W. G. Burgers, Z. anorg. allgem. Chem. 205, 81 (1932); Nature 129, 281 (1932); W. G. Burgers en F. M. Jacobs, Z. Krist. (A) 94, 299 (1936).

⁴⁷⁾ Vgl. J. D. Fast, Metallwirtschaft 17, 641 (1938).

⁴⁸⁾ Binnen korten tijd hopen we hierover in het Rec. trav. chim. nadere mededeelingen te doen.

⁴⁹⁾ Het zirconium bevatte 0.5 atoom % hafnium, zoodat de juiste samenstelling van het preparaat was: 89.55 % Zr + 0.45 % Hf + 10 % O. Bij de berekeningen werd natuurlijk rekening gehouden met dit hafniumgehalte. Het soortelijk gewicht van het zuurstofvrije metaal bedroeg 6.540.

bij een temperatuur van b.v. 1500°C is de verzadigingsdruk in elk geval kleiner dan 10^{-8} atmosfeer, terwijl voor zuurstof- en stikstofgehalten ver beneden de verzadigingsgrens de evenwichtsdruk natuurlijk nog weer veel kleiner is. Dit heeft tot gevolg, dat wanneer zirconium of titanium in een afgesloten ruimte in een atmosfeer van zuurstof, stikstof of mengsels van deze gasen op hoge temperatuur verwarmd wordt, het gas tot op onmeetbaar kleine hoeveelheden na wordt opgenomen, indien een voldoende groote overmaat metaal aanwezig is. Er ontstaat dan zelfs een beter hoogvacuum dan met de beste hoogvacuum-pompen kan worden verkregen. Het is daardoor ook onmogelijk om zirconium of titanium, dat zuurstof of stikstof in vaste oplossing bevat, door verhitten in een hoogvacuum van dit gas te bevrijden⁴⁷⁾. Er bestaat echter geen principieel verschil tusschen bijv. een oplossing van zuurstof in zilver en een oplossing van dit gas in zirconium. Het groote praktische verschil is, dat een oplossing van zuurstof in zilver zich bij meetbare drukken van het gas met de gasfase in evenwicht kan bevinden, waardoor men de opgeloste hoeveelheid door verandering van den druk naar willekeur kan doen toe- of afnemen, terwijl dit bij zirconium met de bestaande experimentele hulpmiddelen niet het geval is.

Er bestaat in de literatuur in verscheidene gevallen verschil van meening over de vraag of men van een oplossing van zuurstof of van oxyde in het metaal moet spreken, wanneer bij het onderzoek van een systeem metaal—zuurstof de metallische fase een homogeniteitsgebied blijkt te bezitten. Heeft men met een echte oplossing, d.w.z. met een werkelijk homogene fase te doen en niet met een hoogdispers mengsel, dan maakt het volgens onze meening weinig verschil of van opgeloste zuurstof of van opgelost oxyde wordt gesproken (en hetzelfde geldt natuurlijk voor waterstof resp. hydride en stikstof resp. nitride). Wil men beslist een keuze maken, dan is het misschien iets logischer van opgeloste zuurstof te spreken. In het geval van het systeem zilver—zuurstof bijv. blijkt het gas bij temperaturen boven 300°C met tamelijk groote snelheid door het metaal te diffundeeren, wanneer een zilveren wand aan beide zijden met gasvormige zuurstof van onderling verschillende drukken in aanraking is⁵⁰⁾. De in zilver opgeloste zuurstof kan zich dus door het metaalrooster bewegen en daarbij is natuurlijk om geometrische redenen geen sprake van een beweging van Ag_2O maar van atomaire zuurstof (oplosbaarheid en diffusiesnelheid evenredig met den wortel uit den gasdruk, indien tenminste het gas bij de diffusieproeven aan de zijde van den lagen druk voortdurend wordt weggepompt). De opgeloste zuurstof behoort dus niet tot bepaalde metaalatonen, maar tot het geheele rooster. Aan den anderen kant kan men natuurlijk de beweging van een zuurstofatoom door het rooster als een zich steeds herhalende opvolging van dissociatie en binding beschouwen en deze beschouwingswijze is zelfs eenigszins aantrekkelijk, omdat een gas gewoonlijk slechts in een metaal oplost of diffundeert, indien er een zekere chemische affiniteit tusschen gas en metaal bestaat⁵¹⁾. Zoo

diffundeeren bijv. de edelgassen niet door metalen en zijn er tevens onoplosbaar in⁵²⁾. Stikstof diffundeert door ijzer en molybdeen, maar niet door koper⁵³⁾ en zilver en hetzelfde geldt voor het oplossen van stikstof in deze metalen.

De hiervoor besproken homogene oplossingen van zuurstof in zirconium kunnen bij hoge temperatuur (bijv. 1000°C) zoowel worden verkregen door het metaal direct zuurstof uit de gasfase op te laten nemen als door het met ZrO_2 te laten reageeren. Zooals we boven gezien hebben, zijn de zuurstofatomen in de ruimten tusschen de metaalatonen aanwezig, waarbij ze door zulke sterke chemische krachten worden gebonden, dat het niet mogelijk is het gas in een hoogvacuum uit te drijven (zelfs niet bij temperaturen vlak beneden het smeltpunt). Het is dus ook niet, zooals in het geval van zilver, mogelijk om zuurstof door een wand van het metaal heen te laten diffundeeren. In het zirconiumrooster zelf bezitten de zuurstofatomen echter bij hoge temperaturen een groote bewegelijkheid, zooals o.a. blijkt uit het feit, dat het mogelijk is homogene oplossingen te verkrijgen en uit het feit, dat bij weerstandsmetingen aan zuurstofhoudend zirconium in het overgangsg gebied van de hexagonale in de kubische modificatie de bij stijgende en dalende temperatuur opgenomen krommen volkomen samenvallen. Dit laatste is nl. slechts mogelijk, indien er tusschen de coëxisterende fasen een voortdurende uitwisseling van zuurstof plaatsvindt⁴⁷⁾. Bovendien kon worden aangetoond, dat de zuurstof zich bij hoge temperatuur onder invloed van een electrisch veld van bijv. 1 volt per cm naar de anode beweegt⁵⁴⁾. De beweging van de zuurstofatomen (resp. ionen) van holte tot holte door het rooster vereischt dus een veel kleinere activeeringsenergie dan hun verwijdering uit het rooster.

4. De werking van vaste metallische getters.

In de hoogvacuumtechniek wordt een ruim gebruik gemaakt van verschillende metalen, die tot taak hebben de pomptijden te bekorten. Vooral bij de fabricage van ontvang- en zendbuizen voor radiodoeleinden spelen deze zg. getters een belangrijke rol. In de eerste jaren van de ontwikkeling van de radioindustrie werd in hoofdzaak gebruik gemaakt van magnesium, dat, nadat de buizen tot een bepaalden druk waren gepompt, verdampt werd en hierbij de rest van de gasen veel sneller en tot een kleineren einddruk verwijderde dan met behulp van de hoogvacuumpompen mogelijk was. Den laatsten tijd bestaat een groote belangstelling voor metalen, die niet alleen, hetzij in dampvorm, hetzij in vasten vorm, de pomptijden verkorten, maar die bovendien na het afsmelten van de hoogvacuumbuis van de pomp (dus tijdens den levensduur) in staat zijn vrijkomende gasen te binden, terwijl ze zich in den vasten toestand bevinden. De eisch wordt dus gesteld, dat de getter tijdens den levensduur als een voortdurend aan de buis aangesloten hoogvacuumpomp werkt. Bij het zoeken naar metalen, die aan dezen eisch voldoen, heeft men in de eerste plaats rekening te houden met chemische eigen-

⁵⁰⁾ L. Spencer, J. Chem. Soc. 123, 2124 (1923); F. M. G. Johnson en P. Larose, J. Am. Chem. Soc. 46, 1377 (1924) en 49, 312 (1927).

⁵¹⁾ Vgl. bijv. C. J. Smithells en C. E. Ransley, Proc. Roy. Soc. 150, 172 (1935).

⁵²⁾ A. Sieverts, Z. Metallkunde 21, 37 (1929).

⁵³⁾ Vgl. ook J. H. de Boer en J. D. Fast, Rec. trav. chim. 54, 970 (1935).

⁵⁴⁾ J. H. de Boer en J. D. Fast, Rec. trav. chim. 59, 161 (1940).

schappen: het metaal moet in verband met de mogelijkheid van het vrijkomen van O_2 , N_2 , H_2 , CO , CO_2 , H_2O enz. een groote affiniteit tot zuurstof, stikstof, waterstof en koolstof bezitten. Dit alleen is echter nog niet voldoende, aangezien zich bij de reactie met de gasen ook geen afsluitende lagen mogen vormen, die de verdere inwerking in hooge mate zouden vertragen. We hebben in het voorgaande gezien, dat zich bij de alkali- en aardalkalimetalen geen afsluitende lagen vormen in verband met het feit, dat het volume der oxyden kleiner is dan dat der metalen. De smeltpunten der alkalimetalen liggen voor hun toepassing als getter te laag, terwijl de dampspanningen, behalve die van lithium, te groot zijn. De aardalkalimetalen daarentegen worden veelvuldig als getter gebruikt. De chemische activiteit neemt in de volgorde Mg, Ca, Sr, Ba toe en in overeenstemming hiermede blijkt Mg vrijwel alleen tijdens de verdamping te werken, terwijl Ba ook in den vasten toestand nog zijn gasbindende werking verricht. Barium wordt dan ook de laatste jaren meer en meer in de hoogvacuumtechniek toegepast. Juist door zijn groote chemische activiteit echter is het aan de lucht zeer onbestendig en wordt daarom ingesloten in een mantel van bijv. koper of nikkel, toegepast. Door verhitting wordt het hieruit in de hoogvacuumbuis in dampvorm vrijgemaakt en slaat op den glazen wand als spiegel neer. Dit brengt echter in sommige gevallen het bezwaar mede, dat het metaal ook kan condenseren op plaatsen, waar zijn aanwezigheid ongewenscht is, terwijl bovendien de aanwezigheid van den spiegel een zeer ongunstigen invloed heeft op de warmteuitstraling door de wanden.

Bij voldoende hooge temperatuur vormen zich, zooals we in het voorgaande gezien hebben, ook op titaan en zirkoon geen afsluitende lagen als gevolg van het groote oplossingsvermogen voor zuurstof, stikstof en waterstof. We hebben hier tevens het voordeel, dat zich bij lage temperaturen juist zeer goed beschermen de lagen vormen, waardoor deze metalen aan de lucht bestendig zijn. De chemische activiteit in de vierde hoofdgroep neemt in de volgorde Ti, Zr, Hf, Th toe. Gebleken is echter ⁴⁷⁾, dat thorium geen noemenswaardig oplossingsvermogen voor zuurstof en stikstof bezit ⁵⁵⁾, terwijl bovendien het volume van het oxyde grooter is dan dat van het metaal, waardoor zich afsluitende lagen vormen, die ook bij hooge temperatuur de opneming van gasen in hooge mate vertragen. Hafnium is te duur, zoodat zirconium voor het gebruik als getter het meest in aanmerking komt.

⁵⁵⁾ Door W. G. Burgers en J. A. M. van Liempt (Z. anorg. allgem. Chem. 193, 144 (1930), daarvan par. 6) zijn producten beschreven met een kubisch rooster met roosterconstanten gelegen tusschen die van Th en ThO_2 , welke bij gloeien van oppervlakkig geoxydeerde thoriumdraden in een vacuum werden verkregen. Vermoedelijk zijn dit geen vaste oplossingen van zuurstof (resp. ThO_2) in thorium geweest. Recente proeven, welke in verband met onze resultaten ⁴⁷⁾ door W. G. Burgers werden genomen, maken het waarschijnlijk, dat de vroeger beschreven producten werden gevormd door reactie van het thorium met gassen, welke uit den niet voldoende ontgasten wand der kwartsbuis, waarin het gloeien plaats vond, vrijkwamen. Analoge producten konden nl. worden verkregen, indien een thoriumdraad gegloeid werd in een geëvacueerden ballon, welke echter van te voren niet door verwarmen op $300^\circ\text{--}400^\circ\text{C}$ ontgast was. Werd deze voorzorgsmaatregel wel genomen, dan traden de vreemde producten niet op. Een der producten met roosterconstante $a = 5.144 \text{ \AA}$ kon worden geïdentificeerd als de verbinding ThN .

Het wordt dan ook de laatste jaren, evenals barium, meer en meer in de hoogvacuumtechniek (vooral in zendbuizen) toegepast ⁵⁶⁾.

Bij het zoeken naar metalen, die bestendig zijn tegen corrosie bij hooge temperaturen, worden juist de tegenovergestelde eischen gesteld als bij het zoeken naar geschikte getters. Er moet zich bij de aantasting een zoo goed mogelijk beschermende laag vormen. Dit is vaak het geval, ook al zou men in verband met de chemische eigenschappen een groote aantastbaarheid verwachten. Het volume van het oxyde moet dan grooter zijn dan dat van het metaal, terwijl het oxyde tevens een klein existentiegebied moet hebben, zoodat geen groot concentratieverval in de laag kan ontstaan. Verder moet het existentiegebied, voor zoover aanwezig, niet tot stand komen, doordat het deelrooster der metaalionen onbezette plaatsen kan hebben, aangezien de diffusie dan steeds betrekkelijk snel plaatsvindt. In verband met het feit, dat het voortschrijden van de corrosie een diffusie van ionen en electronen door de laag vereischt, moet verder de eisch gesteld worden, dat het oxyde in zijn geheele existentiegebied een zeer klein electrisch geleidingsvermogen bezit. Zoo dit niet het geval is, moet het althans of voor electronen of voor ionen een klein geleidingsvermogen hebben. Enkele andere, vanzelfsprekende eischen zijn, dat het gevormde oxyde een zeer kleine dampspanning heeft en bovendien een groote hardheid bezit, waardoor het ook tegen mechanische beschadigingen min of meer beschermd is. Aan deze verschillende eischen wordt tot op zekere hoogte voldaan door de oxyden van aluminium en van chroom, hetgeen het groote succes verklaart, dat men door toepassing van deze metalen in corrosie-bestendige legeringen heeft verkregen. Ook zirconiumoxyde voldoet aan de genoemde eischen, waardoor zirconium de paradoxale eigenschap vertoont bij lage temperatuur zeer bestendig tegen vrijwel elke chemische aantasting te zijn. Eerst bij hooge temperatuur lost het oxyde in het metaal op, waardoor dit een goede getter wordt.

Eindhoven, Natuurkundig Laboratorium der N.V. Philips' Gloeilampenfabrieken, December 1939.

BOEKAANKONDIGINGEN.

664.641 : 633.51 : 636.085.2 (021)

R. S. Curtis, Cottonseed meal, origin, history, research. For farmers, stockmen, college students and research workers. The Robert S. Curtis Publishing Co., State College Station, Raleigh, N.C., 1938, 14 × 21 cm, 513 pp.

Dit boek is vooral van beteekenis voor het zuiden der Vereenigde Staten, waar de katoencultuur van belang is, en katoenzaadproducten verkregen worden.

Voor den veehouder is het werk van groot belang, omdat tal van voedingsproeven met runderen, schapen, varkens, paarden, alsmede met pluimvee, behandeld worden.

De auteur heeft een groot aandeel in deze proefnemingen gehad, waarbij niet alleen de proefdieren zorgvuldig werden gadeslagen, maar na den dood tevens sectie werd verricht. Bij de onderzoekingen over de voedings-

⁵⁶⁾ Het vervangen van zirconium door hafnium als getter zou nauwelijks een verbetering beteekenen, aangezien deze twee elementen als gevolg van de bij de zeldzame aarden optredende contractie van het atoomvolume slechts zeer weinig in eigenschappen verschillen.

waarde van het katoenzaadmeel is ook aandacht geschonken aan het giftige bestanddeel „gossypol”, alsmede aan het vitaminegehalte. Volgens den schrijver wordt veel van wat bij de voeding der dieren aan „gossypol” wordt geweten, in werkelijkheid veroorzaakt door een gebrek aan bepaalde stoffen.

Het werk is volgens ref. een aanwinst voor de technische biochemische literatuur, en ook van beteekenis voor het oplossen van andere voedingsvraagstukken bij het vee.

H. I. Waterman.

* * *

671.1.:620.2(023)

C. M. Hoke, *Testing Precious Metals; Identifying, Buying, Selling.* The Jewelers Technical Advice Co., New-York, 1937, 59 pp., 13,5 × 20,5 cm, \$ 1.

Een zeer beknopt boekje, hetwelk het werken met den toetssteen alsmede eenvoudige kwalitatieve reacties op de edele metalen beschrijft. Voor den chemicus brengt het niets nieuws, hoewel het voor den gemiddelden handelaar of inkoop van edelmetaal ongetwijfeld nuttig kan zijn.

De schrijfster heeft de reacties en proeven zeer eenvoudig gehouden en deze zoodanig beschreven, dat een leek met uiterst weinig chemische kennis een en ander goed kan begrijpen.

S. H. Bertram.

* * *

539.374:62(022)

G. W. Scott Blair, *Einführung in die technische Fliesskunde.* Deutsche Ausgabe von H. Kaufmann. Verlag Th. Steinkopff, Dresden, 1940, 132 pp., 20 Abb., 15 × 23 cm, geh. RM. 6.—, geb. RM. 6.75.

Men vindt hier een beknopte samenvatting van de viscositeits- en plasticiteitsverschijnselen. De behandeling is eenvoudig en goed overzichtelijk. Het boek maakt den lezer in korten tijd vertrouwd met de algemeene probleemstellingen op dit gebied en wijst den weg ter oplossing der moeilijkheden.

Veel verder gaat het boekje echter niet; het aantal toepassingen is klein gehouden.

Zooals men van dezen bekenden schrijver verwachten kan, maakt het boekje een zeer betrouwbaren indruk en de prijs kan inderdaad zeer redelijk genoemd worden.

R. Houwink.

* * *

544(022)

W. Biltz, *Ausführung Qualitativer Analysen 5°*, erw. Aufl. Akad. Verlagges. m.b.H., Leipzig, 1939, 14 fig., 180 pp., 16 × 24 cm, RM. 9.60.

Een korte, zakelijke beschrijving van de uitvoering van een chemische analyse volgens de droge weg (blaaspijpanalyse), de natte weg en de analyse der anionen.

Het boek bevat tal van nuttige wenken en is warm aan te bevelen aan alle eerste jaars chemici, pharmaceuten en technologen. Een zeer goede handleiding voor het analytisch practicum.

E. Beljaars.

PERSONALIA, ENZ.

Aan de Universiteit van Amsterdam is bevorderd tot doctor in de wis- en natuurkunde op een proefschrift „Röntgenographisch onderzoek van galvanisch afgescheiden koper en nikkel”, de heer J. K. Kramer, geboren te Utrecht.

* * *

Aan de Universiteit te Groningen is geslaagd voor het doctoralexamen wis- en natuurkunde, hoofdvak pharmacie, de heer J. B. Lemstra; voor het candidaatsexamen wis- en natuurkunde, letter F, de heer Y. Hanen.

* * *

Aan de Universiteit van Amsterdam is geslaagd voor het doctoraal examen wis- en natuurkunde, hoofdvak scheikunde mejuffrouw J. B. Strijken; voor het candidaatsexamen wis- en natuurkunde, letter L, de heer G. Seegers.

* * *

Bij beschikking van den secretaris-generaal, waarnemend hoofd van het Departement van Sociale Zaken, is met ingang van den datum, waarop hij zijn functie zal aanvaarden, benoemd tot voorzitter van het bestuur van het rijks-instituut voor pharmacotherapeutisch onderzoek Prof. Dr. J. J. Lijst Zwikker, hoogleeraar aan de rijksuniversiteit te Leiden, lid van dat bestuur.

* * *

Dr. H. P. L. Gitsels te Arnhem is benoemd tot scheikundige bij de N.I.M.A.F.

* * *

Drs. J. W. Holleman te Utrecht is benoemd tot scheikundige bij de Eerste Nederlandsche Coöperatieve Suikerfabriek te Sas van Gent.

* * *

Aan de Universiteit te Leiden zijn geslaagd voor het apothekersexamen de dames F. G. Bakker, N. Hoedemaker, N. Hoogenboezem, A. H. van Muylwijk en de heeren L. J. Bech, L. H. Bijl, Liem Tjay Liang en H. B. J. van Rijn.

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

The Netherlands Indies, Vol. III, No. 2, April. Bulletin of the Colonial Institute, Amsterdam. Het Koloniaal Instituut, Amsterdam, 1940, 17 × 26 cm, IV + 60 pp., f 7.50 per jaar.

Dechema Tätigkeitsberichte 1939. Deutsche Gesellschaft für Chemisches Apparatewesen E.V., Frankfurt a.M., 1940, 21 × 30 cm, 22 pp.

N. E. Dorsey, *Properties of ordinary water-substance in all its phases: Water-vapor, water, and all the ices.* Am. Chem. Soc. Monograph Series. No. 81. Reinhold Publishing Corporation, New York, 1940, 16 × 24 cm, \$ 15.50.

Fukien Christian University Science Journal (Proceedings of the Natural History Society). Volume I, June 1938. Christian Herald Industrial Mission Press, Fochow, China, 1938, 19 × 23 cm, 124 pp.

J. Haage, *Theoretische Grundlagen der physikalisch-chemischen Messmethoden.* I. Wärmelehre. II. Elektrochemie einschliesslich p_H -Messung. Der Chemiewerker, Band I. Verlag Dr. Max Gehlen, Leipzig-Berlin, 1940, 14 × 21 cm, VIII + 140 pp., RM. 3.80.

Handelingen van het Genootschap ter bevordering van Melk-kunde over het jaar 1939. 16 × 24 cm, 46 pp.

D. J. Hissink, Jac. van der Spek en M. Dekker †, *Verslag van het onderzoek van grondmonsters, genomen van de phosphorzuur- en kaliproefvelden, gelegen op de proefboerderij te Heino, provincie Overijssel, gedurende de proefjaren 1930 tot en met 1936.* Verslagen van landbouwkundige onderzoekingen No. 45 (18) B. Voor het Departement van Economische Zaken, Directie van den Landbouw, bij de Algemeene Landsdrukkerij, 's-Gravenhage, 1939, 17 × 24 cm, 79 pp., f 0.75.

Istituto di Sanità pubblica. Rendiconti Volume II, parte III. Ministero dell' Interno, Roma, 17 × 25 cm, 546 pp., lire 150.—.

C. van de Koppel en A. J. van Duuren, *Tonkaboonen uit Suriname, vergeleken met tonkaboonen van andere herkomst.* Berichten van de Afdeeling Handelsmuseum van de Kon. Vereeniging Koloniaal Instituut, No. 149. De Bussy, Amsterdam, 1940, 14 × 21 cm, 13 pp., f 0.40.

Cl. Müller, *Charakteristik des wichtigsten homoöpathischen Heilmittel.* 5. Auflage. Verlag Dr. Willmar Schwabe, Leipzig O. 29, 1935, 14 × 20 cm, 140 pp.

H. Schoeler, *Kompendium der wissenschaftlichen und praktischen Homöopathie.* Fortsetzungsband zu: Cl. Müller, *Charakteristik der wichtigsten homöopathischen Heilmittel.* Verlag Dr. Willmar Schwabe, Leipzig, 1940, 14 × 20 cm, 128 pp., RM. 3.50.

Dr. Ir. P. Schoorl, *Levensmiddelen-Industrie.* Maandbericht van het Food Research Laboratory, Bennekom, in den vorm van een kaartsysteem, 20 kaarten per maand, 10,5 × 15 cm.

W. Spoon, *Kwaliteitsomschrijving van Derrispoeder.* Berichten van de Afdeeling Handelsmuseum van de Kon. Vereeniging

- Koloniaal Instituut, Amsterdam. De Bussy, Amsterdam, 1940, 14 × 21 cm, 8 pp., f 0.25.
 M. Straumanis en A. Levinš, Die Präzisionsbestimmung von Gitterkonstanten nach der asymmetrischen Methode. J. Springer, Berlin, 1940, 15 × 23 cm, 106 pp., 36 Abb., RM. 9.60.
 H. Vigneron, L'industrie chimique des engrais. Masson et Cie., Paris, 1940, 16 × 25 cm, 277 pp., 127 fig., \$ 1.35.

VRAAG EN AANBOD.

Plaatsing geschiedt alleen voor leden der
 Nederl. Chem. Vereeniging.

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

Ter overneming gevraagd:

Porolith cylinders, 250 mm lang, 50 m doorsn., Diatom en Carbona.

Ter overneming aangeboden:

- Microtcom, ca. 23-23-16 cm, gew. 12 kg.
 Zentralblatt f. Bakteriologie, 1900—1909.
 F. Boas, Die Pflanze als koll. System, Ing. 1928.
 A. Frey—Wyssling, Die Stoffausscheidung d. höheren Pflanzen, geb., 1935.
 Faserforschung, Zeitschr. f. Wissensch. u. Techn. d. Faserpflanzen u.d. Bastfaserindustrie, Lose Hefte, ing., Bd. 11. 12 u. 13.
 Verslagen en Mededeelingen v. d. Afd. Handel v. h. Dep. v. Landb., Nijverh. en Handel. Jrg. 1913, No. 1.
 H. Behrens, Anleitung zur mikrochem. Analyse d. wichtigsten org. Verbindungen. Heft 2, 2te Aufl., 1908.
 J. v. Wiesner, Die Rohstoffe d. Pflanzenreiches, geb., bd. 1—2, 4te Aufl., 1927—1928, Bd. 3, 3te Aufl. 1921.

Ter overneming gevraagd wegens het verbranden van een bedrijfsbibliotheek:

- P. Reinglass, Chem. Techn. d. Metalllegierungen.
 Chemiker Kalender, 1936 of nieuwer.
 L. Grenet-Trempe, Recuit et cementation des aciers.
 De Techn. Vraagbaak, 1938 of nieuwer.
 Meurice, Traité d'analyse des métaux et des minerais.

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

Economische Berichten.

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

**Zakentelegrammen naar Indië.* Omtrent de mogelijkheid van het zenden van zakentelegrammen naar Ned.-Indië, deelt het Hoofdbestuur der P.T.T. mede, dat het technisch wel mogelijk is de verbinding met Indië op te nemen, doch dat de verbinding er nog niet is. Zoodra de toestand verandert, zal worden bekend gemaakt, waar en wanneer deze telegrammen kunnen worden aangeboden. Deze zakentelegrammen zullen onder censuur staan. Zoodra het particuliere telegramverkeer met Indië wordt vrijgegeven, bestaan plannen tijdelijk een gereduceerd tarief in te voeren.

Nieuwe regeling voor afgifte van benzine en olie. De Secretaris-Generaal, waarnemend hoofd van het Departement van Handel, Nijverheid en Scheepvaart maakt bekend, dat een nieuwe regeling is ontworpen voor de distributie van motorbrandstof, waaronder wordt verstaan motorbenzine, motorbenzol en gasolie voor snelloopende dieselmotoren.

Ingevolge deze regeling, de motorbrandstofbeschikking 1940 No. 1, welke is opgenomen in de Nederlandsche Staatscourant van Maandag 17 Juni, is het met ingang van 1 Juli a.s. verboden, zonder schriftelijke vergunning, af te geven door den plaatselijke distributiedienst, motorbrandstof te koop of te verbruiken. Op dien datum vervallen alle andere voorschriften en regelingen ten aanzien van het afleveren en verbruiken van motorbrandstof, alsmede de op grond daarvan afgegeven vergunningen. Deze vergunningen blijven derhalve tot en met 30 Juni van kracht;

1) De met * gemerkte berichten zijn ontleend aan gegevens, verstrekt door den Berichtendienst van de Directie van Handel en Nijverheid.

er mogen echter van heden af geen nieuwe vergunningen meer worden afgegeven.

Van het bovenvermelde verbod tot het koopen of verbruiken van motorbrandstof zijn uitgezonderd Nederlandsche militairen in het bezit van bonnen, afgegeven door een door het departement van Handel, Nijverheid en Scheepvaart aan te wijzen instantie.

De aandacht wordt er nogmaals op gevestigd, dat bij het verbruiken van motorbrandstof in verband met de zeer geringe hoeveelheid, welke hier te lande beschikbaar is, de grootst mogelijke zuinigheid moet worden betracht. Vergunningen zullen dan ook slechts worden afgegeven voor geringe hoeveelheden bij uiterste noodzaak en uitsluitend aan die personen en ondernemingen, die in verband met de uitoefening van hun beroep naar het oordeel van de tot uitreiken bevoegde instanties, daarvoor in aanmerking komen.

Het maken van ritten voor particuliere doeleinden is derhalve verboden. Een uitzondering hierop zal worden gemaakt voor invalidewagentjes, voorzien van een kleinen motor met zeer gering verbruik.

Machtigingen. De plaatselijke distributiediensten mogen een vergunning slechts afgeven aan die verbruikers, die in het bezit zijn van een machtiging tot het in ontvangst nemen van een dergelijke vergunning. De beslissingen ten aanzien van het verlenen van machtigingen ten behoeve van personenvervoer anders dan door middel van taxi's, huurauto's en autobussen behoeven de goedkeuring van den directeur van het Rijksbureau voor Aardolieproducten. Aanvraagformulieren tot het verkrijgen van een machtiging zijn gratis te verkrijgen bij de plaatselijke distributiekantoren. Deze formulieren moeten volledig ingevuld en ondertekend worden ingediend door:

- Verbruikers van benzine, benzol of gasolie, dienende voor de voortbeweging van motorrijtuigen, bij den rijksinspecteur van het verkeer van het district, waarin zij woonachtig of gevestigd zijn;
- Verbruikers van benzine of benzol, dienende voor de voortstuwing van vaartuigen of de aandrijving van hulpmotoren aan boord van vaartuigen bij de secretarissen of de daaronder ressorteerende agenten van de bevrachtingscommissies;
- Verbruikers van benzine of benzol als brandstof voor tractoren of stationnaire motoren voor land- of tuinbouwdoeleinden, bij den directeur van afdeling 2 D, Kunstmeststoffen, van het Rijksbureau Voedselvoorziening in Oorlogstijd, Alexanderstraat 19, Den Haag;
- Verbruikers van benzine of benzol als brandstof voor tractoren of stationnaire motoren voor andere dan land- of tuinbouwdoeleinden, bij den directeur van het Rijksbureau voor Aardolieproducten, Zeestraat 100—104, Den Haag;
- Verbruikers van benzine, benzol of gasolie, dienende voor andere doeleinden dan als motorbrandstof, bij den directeur van het Rijksbureau voor Aardolieproducten.

De vergunningen, welke slechts geldig zijn gedurende een door den Secretaris-Generaal, wnd. Hoofd van het Departement van Handel, Nijverheid en Scheepvaart aan te wijzen tijdvak, zijn voorzien van een aantal coupons, welke in dat zelfde tijdvak recht geven op het koopen van een daarop aangegeven hoeveelheid benzine, benzol of gasolie bij pomphouders.

De pomphouder mag geen losse coupons in ontvangst nemen, doch moet de coupons eigenhandig van de vergunning knippen.

Een afzonderlijke regeling is getroffen voor die verbruikers, hoofdzakelijk grootverbruikers, die over een aftapinrichting voor eigen gebruik beschikken. Deze categorie van verbruikers, welke de motorbrandstof rechtstreeks van den leverancier betreft, heeft hiervoor geen vergunning noodig, doch een door of vanwege het Rijksbureau voor Aardolieproducten af te geven bestelbon.

Deze bestelbonnen moeten worden aangevraagd bij een der onder a. tot en met e. genoemde instanties. De bestelbonnen, waarop moet worden aangegeven de hoeveelheid motorbrandstof, waarop de verbruiker recht heeft, zijn eveneens slechts geldig gedurende een door den Secretaris-Generaal voornoemd aan te wijzen tijdvak.

Als eerste tijdvak voor de geldigheid van vergunningen en bestelbonnen als bovenbedoeld, is aangewezen het tijdvak van 1 Juli tot en met 31 Juli 1940.

**Kunstzijden garens.* Blijkens bekendmaking d.d. 7 Juni van het Departement van Handel, Nijverheid en Scheepvaart is de commissie van advies inzake uitvoering van de invoerbeperking van kunstzijden garens, inzonderheid inzake de vast te stellen normen van verkoopprijzen en leveringsvoorwaarden, opgeheven.