

CHEMISCH WEEKBLAD

ORGAAN VAN DE NEDERLANDSCHE CHEMISCHE VEREENIGING

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

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

Redactie-bureau: 's-Gravenhage, van Alkemadelaan 9, telefoon 776480.

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

INHOUD: Mededeelingen van het Secretariaat — Agenda van Vergaderingen. — 91ste Algemeene Vergadering. — Secties voor Physische chemie en Kolloïdchemie. — Candidaat-leden 1943. — Uitslag van het analysetexamen, 2e gedeelte, Diploma A in 1942. — Uitslag van het analysetexamen, 2e gedeelte, Diploma B in 1942. — Onderlinge hulpverlening van wetenschappelijke laboratoria. — Aangeboden betrekkingen, werk, subsidies, enz. — Dr. P. Schoenmaker, De fysisch-chemische grondslagen der metalografie. — Meijuffrouw M. J. Balder, ap., De invloed van het watergehalte van het incubaat op den uitslag van de schimmelproef volgens de Nederlandsche Warenwet. — Chemische Kringen. — Personalía. — Correspondentie. — Vraag en Aanbod.

MEDEDEELINGEN VAN HET SECRETARIAAT DER NEDERLANDSCHE CHEMISCHE VEREENIGING
(Van Alkemadelaan 9, 's-Gravenhage, telefoon 776480, postrekening 7680).

In den ouderdom van 66 jaar is op 25 Augustus te Amsterdam overleden Dr. A. Stoffel, mededirecteur N.V. Sociëteit voor Chemische Industrie „Katwijk”, lid der Nederlandsche Chemische Vereeniging.

VERBETERINGEN EN AANVULLINGEN VAN DE LEDENLIJST 1941.

- Blz. 25: As (Dr. J. van), Rotterdam, Vredenhoflaan 21b, ap.
 „ 30: Bommel (A. J. van), chem. cand., Utrecht, Hartingstraat 26bis.
 „ 32: Breukelen (Ir. L. L. van), Amsterdam-Z., Hobbemakade 94I, chemicus b.d. chemische fabriek „Chemitex”.
 „ 40: Dijk (Drs. J. van), Amsterdam-Z., Merwedeplein 43.
 „ 49: Hartzema (Ir. F.), „Bata”, Best (N.-Br.), Internaatstraat 3, scheik. b.d. N.V. Ned. Schoen- en Lederfabrieken „Bata”.
 „ 50: Heuvel (E. van den), techn. stud., Delft, Vlamingstraat 24a.
 „ 54: Janetzky (Drs. E. F. J.), Amersfoort, Huygenslaan 43.
 „ 57: Kastelein (Dr. J.), Ede, J. P. Coenlaan 66.
 „ 64: Leyds (Mej. Dra. A.), Wageningen, Bowlespark 25.
 „ 75: Peters (Drs. H. J.), Utrecht, Ramstraat 12, ass. anorg. chemie.
 „ 81: Sanders (Drs. F. B.), Haarlem, Leidschevaart 90.
 „ 84: Sjollema (Drs. F.), Zaandijk, Tuinkade 5.

* * *

De Secretaris is in den regel dagelijks op het Secretariaat na gemaakte afspraak, zowel over Vereenigingszaken als over die, de Commissie T. en C. betreffende, te spreken. Het Bureau is in den regel geopend iederen werkdag van 9.30—12 en van 2—4.30, des Zaterdags van 9.30—12 uur.

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

Agenda van Vergaderingen.

- 26 October. Bond voor Materialenkennis (Arnhem): Dr. J. A. van der Hoeve, Colloidchemie van verschillend standpunt gezien. Dr. F. M. Muller, Over de vezellengte van grondstoffen voor de papierindustrie. Zie Chem. Weekblad, pg. 536.
 „ 26 „ Goosche Chemische Kring (Hilversum): Dr. Ir. A. Slooff, Het anodiseeren van lichte metalen. Zie Chem. Weekblad, pg. 559.
 „ 28 „ Delftsche Chemische Kring (Delft): Ir. E. E. van Andel, Synthetische zeepen. Zie Chem. Weekblad, pg. 559.
 „ 29 „ Haagsche Chemische Kring, Kring den Haag v. d. Ned. Natk. Ver. ('s-Gravenhage): A. N. Gerritsen, Eigenschappen van bismuth. Zie Chem. Weekblad, pg. 559.
 30 en 31 October: Sectie Nederland van de Internationale Bodemkundige Vereeniging (Utrecht): De bodem in de techniek. Zie Chem. Weekblad, pg. 535.
 31 October. Nederlandsche Natuurkundige Vereeniging (Utrecht): Symposium over Kernphysica. Zie Chem. Weekblad, pg. 535.

91ste ALGEMEENE VERGADERING.

Behoudens goedkeuring van den Procureur-Generaal, fgd. directeur van Politie, ligt het in het voornemen de 91ste Algemeene Vergadering der Nederl. Chem. Vereeniging te doen plaatsvinden te Amsterdam op Zaterdag 19 December a.s. De vergaderingen zullen als vanouds gehouden worden in het Laboratorium voor algemeene en anorganische scheikunde, Nieuwe Prinsengracht 126, en dat voor organische scheikunde, Nieuwe Achtergracht 129.

Secties voor Physische Chemie en Kolloïdchemie.

Op Zaterdagmiddag 19 December zal een gecombineerde vergadering van beide secties worden belegd. Dengenen, die een voordracht wenschen te houden, wordt verzocht dit op te geven met vermelding van onderwerp en spreektijd aan:

Drs. L. J. OOSTERHOFF,
Thorbeckestraat 16, Leiden.

CANDIDAAT-LEDEN 1943.

De laatste maanden van het jaar, de tijd om zich op te geven voor diegenen, die met ingang van het nieuwe jaar lid wenschen te worden der Nederlandsche Chemische Vereeniging, zijn ingetreden. Het moge ons daarom verbund zijn wederom een beroep te doen op onze leden om, ieder in zijn omgeving, de buiten de Vereeniging staande academisch gevormde chemici of studenten in de scheikunde op te wekken zich bij de Ned. Chem. Vereeniging aan te sluiten. Juist in deze tijden, nu nieuwe vraagstukken zich naar voren dringen, is het van groot belang, dat ieder, die daarvoor in aanmerking komt, zich aansluit bij zijn vakgenooten, van wie reeds meer dan 2200 deel uitmaken van onze Vereeniging. Dit aantal is echter nog voor een ruime uitbreiding vatbaar.

Waar candidaatleden eerst na twee maanden als lid kunnen worden aangenomen, is het gewenscht hen zoo spoedig mogelijk voor te dragen, willen zij van het begin van het jaar af de aan het lidmaatschap verbonden voordeelen genieten.

Het Chemisch Weekblad met zijn veelzijdigen inhoud en de deelen van het Chemisch Jaarboekje (ledenlijst met lijst van overheids- en particuliere laboratoria, tabellenboekje, tijdschriften- en boekenlijst), welke ieder lid zonder extra betaling ontvangt, zijn de direct in het oog springende voordeelen van het lidmaatschap. Hierbij komt de mogelijkheid zich tegen sterk gereduceerden prijs te abonneeren op het „Recueil”, het wetenschappelijke tijdschrift, dat maandelijks tal van oorspronkelijke onderzoekingen van in hoofdzaak Nederlandsche chemici van diverse richtingen brengt, en evenzoo op het Nederlandsche Tijdschrift voor Natuurkunde.

De contributie bedraagt normaal f 15.—, terwijl, behoudens goedkeuring door de Algemeene Vergadering in December a.s., op aanvraag bij het Alg. Bestuur dit bedrag verlaagd kan worden en wel:

voor ongehuwden met een inkomen kleiner dan f 1500.— tot f 5.—; voor ongehuwden met een inkomen van f 1500.— tot f 1800.— tot f 10.—; voor gehuwden met een inkomen kleiner dan f 2000.— tot f 5.—; voor gehuwden met een inkomen van f 2000.— tot f 3000.— tot f 10.—.

Voor nieuwe leden moet deze aanvraag tegelijk met de aanvraag voor het lidmaatschap geschieden; voor oude leden in de maand Januari van het desbetreffende jaar.

Voor buitengewone leden, d. z. zij, die hun studie aan Universiteit of Hoogeschool aangevangen, doch nog niet volbracht hebben (studenten en candidaten) bedraagt de contributie f 10.—.

Het abonnement op het „Recueil” bedraagt voor alle leden met uitzondering van buitengewone leden f 6.—; voor laatstgenoemde categorie bedraagt de abonnementsprijs slechts f 4.— per jaar.

De leden kunnen het Nederlandsche Tijdschrift voor Natuurkunde betrekken tegen den gereduceerden prijs van f 4.50 (normaal f 7.50).

Belangrijker nog dan de boven reeds vermelde voordeelen van het lidmaatschap is echter de band, die de beoefenaars der chemie in al haar vertakkingen bijeenhoudt. In dit verband mogen wij nog wijzen op de Secties, die door periodieke vergaderingen, waarop voordrachten op een bepaald gebied der chemie worden gehouden, en door het organiseren van Symposia, waarop de stand van zaken van een bepaald vraagstuk samenvattend door de meest deskundige sprekers wordt behandeld, de wetenschappelijke en technische belangstelling der leden stimuleren en levend houden en op de Afdelingen (Chemische Kringen), die plaatselijk hetzelfde beoogen. Verder ook op verschillende Commissies, die wetenschappelijke en sociale belangen, de chemie en de chemici rakend, behartigen. Wij noemen o.a. den Chemischen Raad, de Onderwijs-Commissie, de Centrale Commissie voor het Analystexamen en de Commissie voor Tewerkstelling en Crisisfondsen, die, in samenwerking met de Stichting tot Werkverruiming voor Academisch gevormden, jonge afgestudeerde chemici behulpzaam is bij het verkrijgen van volontairsplaatsen aan verschillende laboratoria, daarbij zoo noodig in de kosten bijdraagt en zelfs, indien noodzakelijk, een, zij het bescheiden, bijdrage in hun levensonderhoud verstrekt; die werkzoekenden in contact tracht te brengen met werkgevers en die in samenwerking met het Departement van Sociale Zaken, oudere werklooze chemici, wier financieele positie dit wettigt, in werkverschaffing tewerkstelt en een gedeelte van hun salaris uit het Crisisfonds der Nederlandsche Chemische Vereeniging betaalt. Alleen reeds het werk van deze Commissie maakt het voor iederen Nederlandschen chemicus tot een moreelen plicht zich niet afzijdig te houden, doch door toetreding als lid der Vereeniging dit sociale werk te steunen.

Alle leden, maar vooral ook docenten en assistenten aan Universiteiten en Hoogescholen kunnen een nuttig werk doen door de onder en met hen werkende chemici, niet-leden, op de Ned. Chem. Ver. opmerkzaam te maken. Laten zij deze gelegenheid om de Vereeniging te versterken niet verzuimen!

Nadere inlichtingen omtrent het lidmaatschap verstrekt de Secretaris, die op aanvraag ook aangifteformulieren toezendt.

Dr. T. VAN DER LINDEN,
den Haag, telefoon 776480,
(na 6 u. n.m. 721636).

Uitslag van het Analystexamen, 2e gedeelte, Diploma A in 1942.

Het Analystexamen IIA (analysten in laboratoria voor toegepast chemisch onderzoek of in bedrijfslaboratoria) werd in Augustus en September afgenomen in Alkmaar, Amsterdam, 's-Hertogenbosch, Nijmegen, Rotterdam en Zutphen.

Aan het examen werd deelgenomen door 128 candidaten (50 vrouwelijke en 78 mannelijke), van wie 1 candidaat zich tijdens het examen terugtrok.

Geslaagd zijn de dames: M. J. Barents; M. I. Bouwens; A. A. M. Brink; F. van Burken; H. H. M. Durville; G. Engelsman; P. M. Eyzinga; J. Fletterman; C. M. Hartman; A. L. H. Hermelijn; J. J. Hofstra; M. C. W. Hunink; N. F. Jansen; A. Joustra; E. Kalkman; H. J. de Kok; G. A. Lely; G. Lunshof; L. J. M. Maassen; M. W. Muyen; K. Poppen; J. Prins; E. M. Rakers; J. M. Rozendal; L. E. Scheurer; J. H. Schoon; B. W. L. A. Schrijnemakers; A. Chr. E. Soer; G. Sol; E. v. d. Stadt; M. Timmer; C. J. de Vuijst; E. M. E. Werdmuller; E. Wessels; J. H. Ypelaan en de heeren: W. A. v. Aalst; J. P. Beek; C. E. P. V. v. d. Berg; W. Bleuzé Jr.; L. J. de Borst; G. P. Both; J. P. Chevallier; W. P. Combé; J. A. M. J. Coonen; H. den Dunnen; J. H. Edelhausen; L. H. Edelhausen; P. Gaaf; J. G. M. Geertshuis; P. N. Hoogland; A. de Jonge; A. v. d. Kaaden; S. W. Kamp; J. H. W. Kardolus; M. Kemp; A. J. Kock; A. Koelma; D. de Langen; J. G. Lips; J. W. Mansvelt; G. Moes; J. Nieuwenhuis; F. van Oosten; F. den Oudsten; C. Purmer; B. J. Ranshuysen; Chr. Reeder; W. H. Roelands; H. Rubingh; P. Ruseler; M. J. Schlösser; J. van Schooten; J. Simonse; G. A. Th. Sligchers; A. K. Smeerdijk; A. Swets; J. H. J. v. Thoor; W. A. v. Tongeren; P. C. v. Vliet; A. Vos; A. A. v. d. Wal; G. P. Zwaneveld; Fr. H. van Zijl.

44 Candidaten (17 vrouwelijke en 27 mannelijke) werden afgewezen.

Uitslag van het Analystexamen, 2e gedeelte, Diploma B in 1942.

Het Analystexamen IIB (analysten in laboratoria voor wetenschappelijk chemisch onderzoek) is op 27 en 28 Augustus en op 17 en 18 September te Delft gehouden. Van de 11 candidaten, van wie 1 candidaat zich terugtrok, slaagden de dames: N. van Itersen en L. A. Vellekoop; en de heeren: G. M. van Dijk; L. L. Dykgraaf; F. C. Heldeweg Jr.; C. B. M. Koemans; H. Kofman; J. W. K. van 't Wout; 2 candidaten (mannelijke) werden afgewezen.

Onderlinge hulpverlening van wetenschappelijke laboratoria. *)

Aanvrager:	Gevraagde:
Lab. Asphalt- en Chem. Fabrieken Smid en Hollander, Hoogkerk.	100 g tannine.
Dr. W. L. C. Veer, Pathologisch Lab. R.U. Leiden.	1—3 g glucuronzuur, glucuronzuurlacton of een gepaard glucuronzuur.
Koopmans' Meelfabrieken N.V., Leeuwarden.	Ter overneming (of in bruikleen) een moderne PH-lamp-electrometer met stevige glas-electrode voor meting van plastische, visceuze stoffen.

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

Kleine pharm.-chem. fabriek bij Amsterdam zoekt, om leiding te geven aan haar research- en productielaboratorium, een chemisch Ir. of Dr., volkomen bekend met fabricage van vitaminepreparaten en chemo-therapeutica. Zie de advertentie in No. 40.

Bij de Hoogdrukwatervleiding der Gemeente Dordrecht kan in tijdelijken dienst worden geplaatst een scheikundige-bacterioloog. Zie verder de advertentie in No. 42.

*) Voor de bedoeling van deze rubriek zie men het Chem. Weekblad van 26 September 1942, blz. 505.

**) Men raadplege ook de advertenties.

541.121:620.181

DE PHYSISCH-CHEMISCHE GRONDSLAGEN
DER METALLOGRAFIE *)

door

Dr. P. SCHOENMAKER.

In zijn „Heterogene Gleichgewichte” definieert Bakhuis Roozeboom de metallografie als de wetenschap, die de eigenschappen van legeringen afleidt uit de structuurbestanddeelen, zooals deze met een microscoop worden waargenomen. Deze methode van onderzoek werd voor het eerst door Sorby, daarna door Austen, Stead en Arnold in Engeland, door Martens en Heyn in Duitschland, door Osmond, Le Chatelier en Charpy in Frankrijk, door Sauveur in Amerika en door Behrens in Nederland vrijwel gelijktijdig ontwikkeld. In het bijzonder moge gewezen worden op de eerste belangrijke publicatie op dit gebied (Behrens 1894, Osmond 1895) ¹⁾.

Zooals van zelf spreekt, beperkten deze onderzoeken zich tot het bestudeeren der microstructuur in verband met de experimenteel te bepalen eigenschappen. De groote beteekenis van de metallografie kwam echter eerst tot uiting door de ontwikkeling van de physische chemie der stollingsdiagrammen.

Het uitgangspunt van de theoretische en praktische metallografie is de fasenregel en de daaruit afgeleide pTx -figuur. In 1878 ontwikkelde Gibbs den fasenregel, de evenwichtsvoorwaarden voor een systeem van een willekeurig aantal fasen; de zeer verstrekkende beteekenis hiervan bleek echter eerst in 1887, toen Bakhuis Roozeboom op grond van deze wetten een systematische indeeling maakte van de heterogene evenwichten ²⁾.

De wijze, waarop zich het tweefasenevenwicht met de temperatuur verplaatst, wordt aangegeven door de verandering van den druk volgens de formule van Clapeyron:

$$T \frac{dp}{dt} = \frac{Q}{dv}.$$

Indien de temperatuur constant is, is de samenstelling van elke phase, alsmede de druk onafhankelijk van de hoeveelheden der componenten, mits er steeds van elke phase iets aanwezig is. Over de verandering van de samenstelling der fasen met de temperatuur zegt de formule niets; deze is door van der Waals voor een binair mengsel in zijn coexistentievergelijking gegeven ³⁾.

$$v_{2,1} dp = \eta_{2,1} dT + (x_2 - x_1) \left(\frac{\partial^2 \zeta}{\partial x_1^2} \right)_{pT} dx_1.$$

Dit is de vergelijking van een vlak in de pTx -ruimte, waarin de evenwichten tusschen een vloeibare

*) Openbare les, gehouden op 21 October 1942, bij zijn toelating als privaat-docent in de Metallografie en Metallurgie aan de Gem. Universiteit van Amsterdam.

¹⁾ H. Behrens, Das mikroskopische Gefüge der Metalle und Legierungen. 1894. Osmond, Méthode générale pour l'analyse micrographique des aciers au carbone. Bull. soc. d'encouragement pour l'industrie nationale (1895).

²⁾ H. W. Bakhuis Roozeboom, Rec. trav. chim. 6, 282 (1887).

³⁾ J. D. van der Waals, Z. Physik. Chem. 5, 133 (1890), Die Kontinuität II. 107 (1900).

en een gasvormige phase bij alle verhoudingen der componenten en bij alle drukken en temperaturen vastgelegd is.

De stabiliteit van de coexistentie van twee fasen van een binair mengsel is door van der Waals vastgelegd in den algemeenen regel, dat in een gegeven ruimte de stof zich zoodanig instelt, dat de thermodynamische potentiaal bij constanten druk minimaal is en in de voorwaarden, dat de coexisterende fasen in de raakpunten van een dubbelraakvlak aan het ζpx -oppervlak liggen. Oorspronkelijk afgeleid voor de coexistentie vloeistof-damp, heeft van Rijn van Alkemade ⁴⁾ deze methode ook toegepast voor de coexistentie van vaste stoffen en haar oplossing en heeft Bakhuis Roozeboom het pTx -vlak uitgebreid voor het optreden van vaste fasen ⁵⁾.

In de metallografie wordt uitsluitend gebruik gemaakt van Tx -doorsneden bij een druk van $p = 1$ at; daar metaallegeringen weinig vluchtig zijn, ligt de doorsnede bij atmosferischen druk meestal relatief hoog en er treedt dan een eutecticum op. In een eutecticum zijn beide componenten tegelijkertijd naast elkaar gekristalliseerd; het heeft daarom metallografisch een karakteristieke structuur, die steeds gemakkelijk te herkennen is.

Indien verbindingen optreden, moet onderscheid gemaakt worden tusschen niet dissocierende en wel dissocierende verbindingen. In het eerste geval bestaat de Tx -figuur uit de combinatie van twee afzonderlijke diagrammen; in het tweede geval treedt een continuïteit in de smeltlijn op, met een maximum bij de samenstelling van de verbinding.

Bij de aanwezigheid van verbindingen is het mogelijk, wanneer de vluchtigheid der componenten sterk verschilt, dat de driephasenstrook van de verbinding door die van den tweeden component onderbroken wordt; het gevolg hiervan kan zijn, dat de verbinding geen zuiver smeltpunt maar een transformatiepunt heeft.

Een complicatie treedt op, indien niet de zuivere componenten uitkristalliseeren, maar mengkristallen. Reeds van 't Hoff had ter verklaring van de smeltpuntverhoogen, die hij bij een aantal oplossingen vond, aangenomen, dat de vaste stof, die bij het uitkristalliseeren van een vloeibare oplossing ontstaat, niet altijd uit den zuiveren component bestaat, maar dat het mogelijk is, dat een homogeen complex van beide componenten, die hij den naam gaf van vaste oplossing ⁶⁾, gevormd wordt. Deze theorie, die slechts betrekking had op zeer verdunde oplossingen, werd door Bakhuis Roozeboom uitgebreid over meer geconcentreerde oplossingen in vasten toestand. Hij voerde hiervoor den naam mengkristallen in, die hij als een homogene vaste phase beschouwde, waarop hij dezelfde thermodynamische evenwichtsvoorwaarden als die, welke van der Waals voor vloeistoffen afgeleid had, toepaste ⁷⁾.

⁴⁾ van Rijn van Alkemade, Verslagen (I). 1. Sec. Nr. 5 (1892). Z. physik. Chem. 11, 289 (1893).

⁵⁾ Door Bakhuis Roozeboom reeds in 1896 in zijn voordrachten behandeld; voor het eerst gepubliceerd in 1904 „Die Heterogene Gleichgewichte in binair Systemen”. (Vieweg und Sohn, Braunschweig).

⁶⁾ J. H. van 't Hoff, Z. physik. Chem. 5, 323 (1890).

⁷⁾ H. W. Bakhuis Roozeboom, Z. physik. Chem. 30, 385 (1899).

Hierbij zijn te onderscheiden:

1. Volledige mengbaarheid.
2. Onvolledige mengbaarheid.
 - a) quadrupelpunt beneden de tripelpunten van de componenten (eutecticum);
 - b) quadrupelpunt tusschen de tripelpunten van de componenten (peritecticum).

In dit laatste geval wordt dus het smeltpunt van A door toevoeging van B verhoogd.

Mengkristallen treden in metaallegeringen zeer veelvuldig op en moderne onderzoekingen hebben geleerd, dat fysisch drie verschillende soorten te onderscheiden zijn. De normale vorming van mengkristallen geschiedt door zuivere substitutie van atomen in den rooster (vaste oplossing, 1e soort); de verdeling der atomen is geheel volgens toeval. De opneming van vreemde atomen in den rooster gaat met een plaatselijke roosterstoring (welving) gepaard. Ononderbroken series mengkristallen zijn steeds substitutiemengkristallen; de voorwaarden voor hun ontstaan zijn, dat de samenstellende elementen gelijken roosterbouw hebben en de roosterconstanten niet meer dan 10 % van elkaar afwijken. De mechanische en fysische eigenschappen van mengkristallen verlopen wel continu, maar in de meeste gevallen niet evenredig met de samenstelling.

In sommige gevallen is het onder bepaalde omstandigheden mogelijk, dat ordening in den rooster optreedt, doordat de verschillende atoomsoorten periodiek voorkomende plaatsen innemen (superlattice). De ordening verloopt zoodanig, dat zich eerst kernen van geordende centra vormen, die verder aangroeien; de temperatuurbeweging werkt deze rangschikking tegen en in werkelijkheid zal een legering steeds uit een evenwicht van beide roosterstructuren bestaan, die aangeduid wordt als een „dynamische allotropie”⁸⁾. Deze ordening kan zonder of met een roosterstoring gepaard gaan; in het laatste geval is een duidelijke verandering in de metallografische structuur waar te nemen (martensietvorming).

Deze gevallen van ordening doen zich voor bij Cu—Au-, Fe—Cr-, Fe—V-legeringen en steeds bij samenstellingen, die in de buurt van de stöchiometrische verhouding liggen. Op deze wijze beschouwd, vervaagt dus eenigszins het verschil tusschen mengkristallen en verbindingen en zijn deze laatste hier op te vatten als mengkristallen met een bijzondere ordening⁹⁾.

Een derde geval van mengkristalvorming doet zich voor, indien de legeringselementen uit zeer kleine atomen bestaan. Hier heeft dan geen substitutie plaats, doch het opgeloste element verdeelt zich in de ruimten tusschen de roosterpunten (vaste oplossing van de 2e soort). Dit is o.a. het geval bij de ijzerkoolstoflegeringen.

Verder is het mogelijk, dat in een of meer com-

ponenten verschillende modificaties optreden. Hierbij kunnen zich verschillende gevallen voordoen, doordat het overgangspunt van den eenen component verhoogd of verlaagd wordt, terwijl het ook kan voorkomen, dat het overgangspunt beneden het driefasenevenwicht ligt.

Met behulp van de op de hiervoor beschreven wijze opgebouwde ruimtediagrammen is het nu eenvoudig de grondtypes der toestandsdiagrammen, die normaal bij binaire metaallegeringen voorkomen, af te leiden¹⁰⁾. Zij zijn bekend als de stollingstypes van Bakhuis Roozeboom en vormen den grondslag der metallografie¹¹⁾.

Bij zuivere metalen of bij homogene mengkristallen bestaat de metallografische structuur steeds uit duidelijke gedefinieerde, scherp begrensde veelvlakken (polyeders). Een legering van twee componenten, die een eutecticum vormen, bestaat uit kristallen van een der beide componenten (of bij volledige mengbaarheid in vasten toestand uit mengkristallen) en een eutectisch mengsel. De bestanddeelen zijn microscopisch scherp te onderscheiden en uit de onderlinge hoeveelheden kan de ligging der legering in het toestandsdiagram vrij nauwkeurig afgeleid worden. Aluminium en silicium vormen een eutecticum bij 12 % Si. Legeringen met lager Si-percentage bestaan uit primaire Al-kristallen en eutecticum, die met een hooger Si-percentage uit primaire Si-kristallen en eutecticum. Bij 12 % Si ontstaat uitsluitend een eutectisch mengsel van Si-kristallen in een grondmassa van Al, die speciaal gekozen wordt in verband met de gemakkelijke gietbaarheid. Een eutectische legering heeft bovendien gunstige mechanische eigenschappen, die hooger zijn naarmate de verdeling der componenten fijner is. Men bereikt dit in het onderhavige geval, door toevoeging van eenige honderdsten procenten natrium, waardoor zoowel de vastheid als de rek verhoogd worden (veredelen).

Een eutecticum ondergaat door een langdurige verhitting beneden de eutectische temperatuur een structuurverandering, doordat het primaire kristal zich met denzelfden component in het eutectische conglomeraat verbindt en er dus een structuur overblijft van de beide componenten in gelijkmatige verdeling overeenkomstig de verhouding der samenstelling. Het is begrijpelijk, dat aldus de meer of mindere vorming van een metallografisch eutecticum in sterke mate afhangt van de snelheid van afkoeling gedurende de stolling en eventueel daarop volgende warmtebehandelingen. Van deze verschijnselen wordt in de techniek een veelvuldig gebruik gemaakt, bijv. bij de ijzerkoolstoflegeringen met laag C-gehalte (staal).

Een duidelijk eutecticum vormen ook de legeringen van koper met zuurstof. Naast het koper ontstaat de verbinding Cu₂O, die microscopisch

¹⁰⁾ H. W. Bakhuis Roozeboom. Z. physik. Chem. 30, 413 (1899).

¹¹⁾ De betekenis van het werk van Bakhuis Roozeboom wordt het duidelijkst getypeerd door Lewis in zijn System of Physical Chemistry, II Thermodynamics, 1922, blz. 257:

„Gibbs' Rule received no practical application until it was taken up by the Dutch physical chemist, Bakhuis Roozeboom, who showed in a series of classical researches, the fundamental importance of the principle as a guide to the behaviour of heterogeneous chemical systems.”

⁸⁾ Bragg and Williams, Proc. Roy. Soc. [A] 145, 699 (1934).

⁹⁾ Een duidelijk voorbeeld geeft de legering van de samenstelling Cu₃Au. De rooster is een vlakken-gecentreerden kubusrooster. Boven 400° C zijn de atomen willekeurig verdeeld, bij lagere temperatuur ontstaat een geordende structuur, die opgebouwd is uit vier in elkaar geschoven kubusroosters, waarvan het eene met Au-, de drie andere met Cu-atomen bezet zijn. (Bragg and Williams, l.c.).

duidelijk te onderscheiden is door de karakteristieke paarsroode kleur. Het eutecticum ligt bij 0.39 % O (3.5 % Cu_2O), de eutectische temperatuur bij 1084°C . Dit is de oorzaak, dat bij smeltpuntsbepalingen van gewoon zuiver koper een te lage waarde gevonden wordt; het werkelijke smeltpunt van volkomen zuurstofvrij koper ligt bij 1102°C .

Het groote technische bezwaar van oxydulerhoudend koper is, dat het, wanneer het op hooge temperatuur in reduceerende gassen (waterstof, lichtgas) verhit wordt, plotseling kan scheuren (waterstofziekte). Verder kan de corrosie van koperen buizen, in het bijzonder door zeewater, door koperoxydulering geleid of versneld worden. Zeer belangrijk is ook, dat het elektrische geleidingsvermogen door oxydulering sterk verlaagd wordt. Bij het kopersmelten wordt daarom desoxydatie toegepast, waarvoor elementen als Ca, Be, Li en P in aanmerking komen; hier staat tegenover, dat het gieten moeilijker wordt, daar metalen die zonder gasontwikkeling stollen, sterk zuigen.

Met zink, tin, aluminium en vele andere elementen vormt koper onderbroken series mengkristallen. Deze α -mengkristallen onderscheiden zich, evenals mengkristallen in het algemeen, door een gemakkelijke bewerkbaarheid (trekken, stampen, persen) in kouden toestand. Zoodra een tweede kristalsoort optreedt, moeten dergelijke bewerkingen bij hogere temperatuur uitgevoerd worden en wel bij een zoodanige temperatuur, dat een gebied van homogene mengkristallen bereikt wordt (bij koperlegeringen met hoog kopergehalte zijn dit de β -kristallen, bij staal de γ -kristallen). De metallografische structuur is dan ook in hoofdzaak maatgevend voor de eigenschappen van het materiaal.

In legeringen met mengkristallen wordt bij afkoeling uit den vloeibaren toestand een tweefasengebied $S + L$ doorlopen. Het gevolg hiervan is, dat door de geringe diffusiesnelheid in vasten toestand bij betrekkelijk snelle afkoeling de afgescheiden kristallen een veranderlijke samenstelling hebben. Dit is de kristalsegregatie; zij kan tot gevolg hebben, dat in een legering, die uit zuivere mengkristallen moet bestaan, een tweede fase aanwezig blijft. Er zijn eenige gevallen, waarin van dit verschijnsel gebruik gemaakt wordt, bijv. bij brons voor kussens (koper-tinlegeringen met 8—14 % Sn), waarbij een structuur ontstaat van een harde δ -kristallen bevattend eutecticum in een zachte koperrijke grondmassa.

Kristallen met segregaties kunnen gehomogeniseerd worden door bij hooge temperatuur in het mengkristalgebied te verhitten. De diffusie is echter langzaam, zoodat langdurige verhitting noodzakelijk is en de kristallen zeer grof worden. Door voorafgaande deformatie kan de beweeglijkheid der atomen bij verhitting aanmerkelijk vergroot en een fijn kristallijne structuur verkregen worden.

De legeringen die onderbroken series mengkristallen vormen, zijn het meest belangrijk, omdat het mogelijk is hen door snelle afkoeling uit het mengkristalgebied in een metastabielen toestand te brengen, waaruit de tweede fase zich na verloop van tijd langzaam en in fijnverdeelden vorm afscheidt. Bij hogere temperaturen verloopt het proces sneller. Het gaat gepaard met een belangrijke verandering der mechanische eigenschappen. Aanvankelijk werd hierbij gedacht aan een disperse afscheiding

van de tweede fase, doch daar gebleken is, dat het optimum der eigenschappen reeds voorbij is, wanneer de uitgekristalliseerde fase microscopisch of röntgenografisch zichtbaar geworden is, is het waarschijnlijker, dat in het mengkristal omzettingen plaats grijpen, bijv. een groepeerings van atomen in de verhouding van de uit te kristalliseeren kristalsoort (meestal in den vorm van een verbinding), die het rooster verstoren en spanningen teweegbrengen, die voor de veranderingen der eigenschappen verantwoordelijk gesteld moeten worden.

Het verschijnsel, dat bekend staat onder den naam dispersieharding, is het eerst ontdekt bij het duraluminium, dat daaraan zijn groote technische beteekenis ontleend heeft (Al met ca. 4.5 % Cu en eenige tienden procenten Mg en Si; de uit te kristalliseeren fasen zijn de verbindingen CuAl_2 en Mg_2Si). Later is het ook gevonden bij talrijke andere legeringen met hetzelfde verloop der oplosbaarheidslijn.

Behalve de mechanische eigenschappen worden ook de magnetische eigenschappen door de dispersieharding beïnvloed. De coërsitiefkracht neemt in sterke mate toe, hetgeen van belang is voor stalen voor permanente magneten. In dit opzicht zijn de ternaire ijzer-nikkel-aluminiumlegeringen (met 18—30 % Ni en 9—17 % Al) zeer gunstig, daar bij snelle afkoeling uit het α -mengkristalgebied een driefasengebied bereikt wordt, zoodanig dat een dubbele oververzadiging optreedt ten opzichte van de β - en γ -fase. Door het regelen van de afkoelingsnelheid en den ontlaattijd kan een dubbele dispersieharding verkregen worden. Het effect is verder te vergrooten door nog meer legeringsbestanddeelen te nemen en er bestaan zelfs magneetstalen met zes componenten.

De dispersieharding is bovendien zeer waarschijnlijk de oorzaak van het verouderen van staal, dat is het broos worden bij verhitting op betrekkelijk lage temperatuur. De uit het α -ijzermengkristal uitkristalliseerende verbindingen zijn carbiden, nitriden en oxyden, die steeds in meer of mindere mate (afhankelijk van de fabricatiemethode: convertor of open haard, zuur of basisch proces, van de desoxydatie) in staal voorkomen. De afscheiding is het sterkst in het temperatuurgebied van 300 — 600°C , doch kan ook bij gewone temperatuur plaats hebben. Hoewel het experimenteel zeer moeilijk aan te toonen is, moet aangenomen worden, dat in technisch staal de uitkristalliseerende bestanddeelen de neiging bezitten zich langs de kristalgrenzen af te scheiden. Dit gaat gepaard met een sterke vermindering van het vormveranderingsvermogen van het materiaal en is waarschijnlijk de oorzaak, ol althans een van de belangrijkste oorzaken, van de z.g. vervormingslooze breuk, een verschijnsel, dat zich in de laatste jaren nogal eens voorgedaan heeft in constructies, die, tengevolge van hun bouwwijze, een zekere stijfheid bezitten. Deze interkristallijne afscheiding wordt bevestigd, indien het materiaal van tevoren in koude toestand vervormd is; aan den anderen kant bestaat de mogelijkheid om door bepaalde warmtebehandelingen de structuur zoodanig te beïnvloeden, dat de secundaire kristallen zich op gunstiger wijze, d.w.z. meer binnen in de kristallen, afscheiden, waardoor de taaiheid belangrijk verhoogd wordt. De praktische toepassing van dergelijke behandelingen moet echter in het algemeen uitgesloten geacht worden; het is daarom noodzakelijk nauwkeurig te bestudeeren in

hoeverre deze verschijnselen reeds bij de voorbehandeling (walsen, gloeien) of door legeren te voorkomen zijn. In dit verband is een betrouwbare bepalingmethode van de naast koolstof voorkomende elementen die met ijzer verbindingen vormen, nl. stikstof, zuurstof (en eventueel waterstof) en een nauwkeuriger kennis van het Fe—O en het Fe—N diagram noodzakelijk. Zuurstof lost practisch niet in het ijzerkristal op (in ieder geval $< 0.05\%$) en is steeds in den vorm van een verbinding Fe_3O_4 aanwezig. Stikstof lost tot 0.2% in ijzer op en vormt bij hogere gehalten een verbinding van de formule Fe_4N met een vlakken gecentreerden kubus rooster, waarbij het stikstofatoom in het centrum zit. Daar deze verbindingen zich meestal langs bepaalde kristallografische vlakken (octaedervlakken) van de ijzerkristallen als naaldjes afscheiden, hebben zij in de structuur een karakteristieke en gemakkelijk herkenbare ligging. In plaats van met een directe stikstofbepaling is het daarom ook mogelijk een indruk te krijgen van het stikstofgehalte langs indirecten weg en wel door verhitting tot in het mengkristalgebied, maar in ieder geval boven ca. $600^\circ C$, gevolgd door een langzame afkoeling, waardoor eventueel aanwezige stikstofverbindingen duidelijk zichtbaar worden. Het is aan te bevelen een dergelijke keuringsmethode voor staal algemeen voor te schrijven.

Een ander verschijnsel van groote beteekenis is het onderdrukken van de allotrope omzetting bij elementen en legeringen, waarin meer modificaties optreden. Daar in het algemeen de oplosbaarheid in de bij hooge temperatuur stabiele modificatie grooter is dan in de andere, ontstaat een oververzadigde oplossing, waaruit de opgeloste component bij verhitting weer verdreven wordt, aanvankelijk in fijn verdeelden toestand, bij hogere temperatuur en bij verdere verhitting in gewonen vorm. In zooverre bestaat dus overeenkomst met de dispersieharding; atomistisch is er echter een principieel verschil, doordat bij de dispersieharding de roostervorm behouden blijft, terwijl in het onderhavige geval, de gewone harding, de rooster van de eene modificatie in dat van de andere overgaat.

Uit een bestudeering van de roosters van de modificaties van verschillende elementen en legeringen¹²⁾ blijkt in de eerste plaats, dat er drie hoofdvormen voorkomen, nl. de hexagonale dichtste stapeling, de kubisch dichtste stapeling (d. i. de kubisch vlakken-gecentreerde rooster) en de kubisch ruimtelijk gecentreerde rooster en in de tweede plaats, dat omzetting van de eene structuur in de andere door een eenvoudige verschuiving voorgesteld kan worden¹³⁾ ¹⁴⁾. Meestal heeft deze verschuiving langs verscheidene systemen van gelijkwaardige roostervlakken plaats, die zich in de metallografische structuur vertoonen als groepen van onderling gelijkgerichte naalden (martensiet).

Zeer belangrijk zijn in dit opzicht de ijzerkoolstoflegeringen. Ijzer bestaat in vier verschillende modificaties, waarvan de α -vorm, die tot $910^\circ C$ stabiel is, identiek is met de δ -vorm die boven $1401^\circ C$ bestaat. Daartusschen in ligt de γ -vorm. De β -modificatie, die van 770 — $906^\circ C$ aanwezig is, onderscheidt zich slechts in magnetische eigenschappen van de α en is niet als een afzonderlijke fase te beschouwen. Koolstof is in α - en δ -ijzer slechts uiterst weinig oplosbaar (tot 0.08% C), in γ -ijzer belangrijk meer (tot 1.7% C).

Het ijzer-koolstofdiagram heeft een heele ontwikkeling ondergaan. Bakhuis Roozeboom stelde, op grond van zijn inzichten over de vorming en de omzetting van mengkristallen, het eerste stollingsdiagram uit de experimenteele gegevens van Roberts Austen op¹⁵⁾. Hoewel het verloop van de lijnen hierin in het algemeen vrijwel juist is, is later gebleken, dat de vorm waarin de koolstof in staal gewoonlijk voorkomt, dat is de verbinding cementiet, in werkelijkheid de metastabiele fase is¹⁶⁾.

Bij hogere koolstofgehalten is het diagram verder door Smits¹⁷⁾ op grond van de onderzoekingen van Ruff, vastgelegd. Behalve Fe_3C , bestaan er nog twee andere verbindingen, nl. FeC en FeC_2 ; de laatste vertoont een teruglopende smeltlijn.

De omzetting van het kubisch vlakken-gecentreerde γ -mengkristal in het ruimtelijk gecentreerde α -kristal heeft bij langzame afkoeling door reeds hierboven geschetste verschuivingen in den rooster, waarbij de koolstof zich in den vorm van cementiet afscheidt, plaats. Bij zeer snelle afkoeling echter ontstaat een tusschentoestand van lagere symmetrie, nl. een ruimtegecentreerde tetragonale rooster. Er treden hierbij roosterstoringsen op, die met een sterke verhooging van de hardheid en een vermindering van den electrischen weerstand gepaard gaan. Hierop berust het harden van staal.

Door temperatuurverhoging begint de koolstof, aanvankelijk waarschijnlijk in elementairen vorm uit te kristalliseeren, terwijl bij hogere temperaturen de koolstofatomen zich tot centra groepeeren in een cementietrooster, dat zich dan afscheidt. Er ontstaat dus weer een structuur van twee fasen, die echter metallografisch duidelijk verschillend is van die, welke direct door langzame afkoeling van het γ -mengkristal ontstaat. Door het harden en het daaropvolgende ontlaten is de cementiet niet als eutecticum aanwezig, doch als zoodanig in kleine ronde kristalletjes in een grondmassa van α -kristalletjes verdeeld (sorbiet). De mechanische en magnetische eigenschappen en de bewerkbaarheid zijn van de beide structuren duidelijk verschillend.

De overgangstemperaturen en de coexistentiegebieden der verschillende ijzermodificaties worden door toevoeging van andere elementen sterk beïnvloed en het is gebleken, dat de bij staal meest

¹²⁾ G. Sachs, Praktische Metallkunde, III, 26 (1935), Springer, Berlin.

¹³⁾ Slechts in een paar gevallen is gevonden, dat de omzetting geschiedt door het groeien van spontaan gevormde kiemen. Bij een dergelijk proces wordt de rooster niet verstoord.

¹⁴⁾ De omzetting van den kubisch ruimtegecentreerden rooster in de hexagonale dichtste stapeling geschiedt in twee trappen via den vlakken-gecentreerden rooster (W. G. Burgers en Jacobs, Physica 1, 561 (1934)).

¹⁵⁾ Z. physik. Chem. 34, 437 (1900). Naar aanleiding van zijn theorie voorspelt Bakhuis Roozeboom: „Es unterliegt keinen Zweifel, dass sich hieraus für industrielle Zwecke mancher Fund von hohem Wert wird auslesen lassen. Hat nur einmal die Industrie verstanden welche Nutzen ihr auch auf diesem Gebiete theoretische Studien bringen können, dann wird auch hier die fruchtbringende Wechselwirkung zwischen Wissenschaft und Praxis recht anfangen.“

¹⁶⁾ G. Heyn, Z. elektrochem. 10, 491 (1904).

¹⁷⁾ A. Smits, Z. Elektrochem. 18, 1081 (1912).

belangrijke legeringselementen in twee groepen in te deelen zijn:

- a. elementen die het γ/δ -overgangspunt verlagen en het α/γ -overgangspunt verhoogden. Het γ -gebied wordt daardoor afgesnoerd, zoodat de legeringen uitsluitend uit de α -phase bestaan. Dit zijn de ferrietvormende elementen, waartoe o.a. behooren silicium, chroom, molybdeen;
- b. elementen die het γ/δ -overgangspunt verhoogden en het γ/α -overgangspunt verlagen. Hierdoor wordt het existentiegebied der γ -kristallen vergroot. Deze elementen, waartoe koolstof, nikkel, mangaan, kobalt e.a. behooren, heeten austenietvormende elementen.

In het eerste geval ontstaat bij voldoende hoeveelheid van het legeringselement een structuur, die geheel uit het α -mengkristal, de ferriet, bestaat en die in het algemeen de eigenschappen die voor mengkristallen karakteristiek zijn, waarvan in het bijzonder de goede wals- en persbaarheid bij gewone temperatuur te noemen zijn, bezit. Bovendien verleent het legeringselement daaraan een of meer speciale eigenschappen. Als voorbeelden hiervan zijn te noemen het 4 %-siliciumstaal en het 16 %-chromstaal. Toevoeging van silicium aan ijzer verhoogt den electrischen weerstand en vermindert de remanentie en de coërsitiefkracht; het metaal is derhalve bij geringe veldsterkten gemakkelijk magnetiseerbaar en de verliezen bij wisselende magnetisatie zijn gering. Het 4 %-siliciumstaal vindt daarom uitgebreide toepassing in kernen van transformatoren e.d. Chroom verhoogt de passiviteit van het ijzer en verleent aan het staal een grooten weerstand tegen corrosie; het is daarom het fundamentele bestanddeel der roestvrije stalen.

In het tweede geval ontstaat een structuur, die geheel uit γ -mengkristallen, austeniet, bestaat. De bijzondere eigenschap van deze structuur is, dat zij niet magnetiseerbaar is. Bovendien is de taatheid belangrijk grooter dan van de uit α -kristallen bestaande stalen. Tot deze groep behooren o.a. 25 %-nikkelstaal en 12 %-mangaanstaal; het laatste materiaal onderscheidt zich door de sterke hardheidstoening bij vervorming (koudharding).

Voor het onderzoek en de beoordeeling van deze gelegeerde stalen is natuurlijk te bedenken, dat de eigenschappen bestudeerd moeten worden aan de hand van het ternaire diagram ijzer-koolstof-legeringselement.

In het algemeen zijn de ternaire legeringen, waarvan de theorie vooral door Schreinemakers¹⁸⁾ is uitgewerkt, betrekkelijk weinig onderzocht. De oorzaak hiervan moet eensdeels worden toegeschreven aan het uitvoerige experimentele werk, dat voor het vastleggen der voornaamste punten noodzakelijk is, anderdeels ook door de betrekkelijk geringe industriële interesse voor legeringen, die door hun ongunstige eigenschappen voor praktische toepassing ongeschikt zijn. Toch blijkt het in die gevallen van legeringen, die een groote technische beteekenis

hebben, voor de verdere ontwikkeling noodzakelijk te zijn het toestandsdiagram nauwkeurig vast te leggen; dit is dan ook de oorzaak geweest, dat de hierboven genoemde gelegeerde stalen, althans ten deele, uitvoeriger onderzocht zijn.

Is de ligging der oplosbaarheids- en omzettinglijnen, althans in het belangrijkste gebied, bekend, dan kan, daar het koolstofgehalte van overwegenden invloed is, voor de verdere studie der structuur volstaan worden met doorsneden voor constant gehalte van het legeringselement. Zoo is bij de reeds eerder genoemde chromstalen met 16 % Cr bekend, dat, afhankelijk van het koolstofgehalte, de structuur uit α -, uit $\alpha + \gamma$ - of uit γ -kristallen bestaat, waardoor de mogelijkheid gegeven wordt roestvrije stalen met hoge mechanische eigenschappen te maken.

De T_x -figuur geeft tevens inzicht in de uitgebreidheid der mengkristalgebieden en eventueel mogelijke omzettingen. Is het mengkristalgebied, hetzij het α - of het γ -gebied, van hooge tot normale temperatuur bestendig, dan is de structuur stabiel en door geen enkele warmtebehandeling te veranderen. Is daarentegen het γ -mengkristalgebied, zij het wel is waar uitgebreid, slechts over een bepaald temperatuurtraject stabiel, dan kan het door een warmtebehandeling in de α -phase omgezet worden, hoewel het zeer dikwijls mogelijk is deze omzetting, hetzij door versnelde afkoeling, hetzij door de, door het derde element veroorzaakte traagheid van de omzetting van den rooster, geheel of gedeeltelijk te onderdrukken. Een gedeeltelijke omzetting heeft de vorming van een tusschenrooster (martensiet) tengevolge en stalen, die een dergelijke omzetting ondergaan, zijn hard- en veredelbaar. Legeringen waarbij de omzetting practisch geheel onderdrukt is, behouden den bij hooge temperatuur bestendigen kristalrooster, maar verkeeren in een metastabielen toestand. Hiertoe behooren de roestvrije chromnikkelstalen met 18 % chroom en 8 % nikkel; de structuur bestaat volledig uit γ -mengkristallen, waarvan de bestendigheid, zooals in de practijk gebleken is, zeer groot is. Toch zijn zij door langdurig gloeien (en indien het materiaal van tevoren koud gedeformeerd is, kan ook met een korte verhitting op ca. 500—600° C. volstaan worden) in den stabielen toestand van α -mengkristallen en chromcarbiden om te zetten. Deze carbiden scheiden zich langs de kristalgrenzen af; zij verminderen daardoor het chroomgehalte der mengkristallen en tengevolge daarvan de roestbestendigheid, terwijl zij bovendien den samenhang tusschen de kristallen verbreken en het materiaal bros maken. Verlaging van het koolstofgehalte tot een zeer laag percentage of toevoeging van carbidevormers (titaan, niob, tantaal) kan aan deze moeilijkheid van een groot deel tegevoet komen.

Experimenteel is gevonden, dat de interkristallijne carbideafscheiding ook voorkomen kan worden door het staal van tevoren aan een koudvervorming, gevolgd door een langdurige gloeibehandeling, te onderwerpen¹⁹⁾. Een theoretische verklaring van dit verschijnsel is nog niet gegeven.

De stabiliteit der γ -mengkristallen kan aanmerkelijk vergroot worden door het chroom- en nikkelgehalte nog verder te verhoogden. Stalen met bijv. 25 %

¹⁸⁾ H. W. Bakhuis Roozeboom, Die Heterogenen Gleichgewichte III, A. F. Schreinemakers, Die ternären Gleichgewichte,

¹⁹⁾ R. Scherer, K. Riedrich, A. Hoch, Arch. Eisenhüttenwes. 13, 53 (1939),

chrom en 20 % nikkel zijn daarom bestendig bij temperaturen tot ca. 1100° C.

Over de quaternaire en meervoudig samengestelde legeringen is theoretisch nog weinig bekend. Vele van deze legeringen — en de meeste in de practijk gebruikte behoren tot deze categorie — zijn zuiver proefondervindelijk en min of meer bij toeval ontwikkeld. Octrooien op dit gebied zijn dan ook buitengewoon talrijk en in het algemeen gebaseerd op bijzondere resultaten die door de toevoeging van betrekkelijk geringe hoeveelheden elementen verkregen kunnen worden. Een theoretisch onderzoek van de toestandsdiagrammen zal waarschijnlijk aantonen, dat de verkregen resultaten uit de existentiegebieden der verschillende fasen volgen en zal in ieder geval in groote mate vrucht dragend zijn voor de verdere ontwikkeling van speciale legeringen.

In de tot nu toe behandelde gevallen is de structuur in verband gebracht met de Tx-figuur en met de omzettingen die door thermische behandelingen plaats vinden. Er bestaat nog een andere toepassing van de metallografie en wel bij de bestudeering van de verschijnselen, die zich voordoen bij de blijvende vervormingen in kristallen, zooals die door uitwendige krachten veroorzaakt worden.

De structuur van een metaal of een metaallegering, zooals die na het etsen in een microscoop wordt waargenomen, bestaat uit een aantal duidelijk gedefinieerde, willekeurig door elkaar liggende kristallen (kristallieten). Zij worden begrensd, niet zooals eenkristallen van zouten e.d. door de natuurlijke vlakken, maar door aanrakingsvlakken met andere kristallen, die uit verschillende punten gegroeid zijn. Een polykristallijn metaal gedraagt zich dan ook practisch isotroop, in tegenstelling met de eenkristallen, die een uitgesproken anisotropie vertoonen.

Tengevolge van uitwendige belastingen ondergaan metaalkristallen bij het overschrijden van een bepaalde spanning, een blijvende vervorming, die het gevolg is van glijdingen, waarbij een deel van het kristal langs bepaalde roostervlakken verschuift, zonder dat daarbij een samenhang van de beide deelen verbroken wordt. Deze glijvlakken worden in het algemeen gevormd door de dichtst met atomen bezette netvlakken. Tegelijkertijd heeft een daariing van de glijlamellen plaats. Bovendien gaat deze glijding met plaatselijke buigingen van de lamellen gepaard. Hierdoor ontstaan vervormingen in den rooster, zooals blijkt uit de verbreding van de interferentielijnen in het Debye-diagram (van Arkel-effect). Het op de grensvlakken aanwezige metaal is dus wel min of meer vergruisd, maar niet amorf.

De langs een glijvlak plaats hebbende verschuiving treedt niet direct in haar geheel door het geheele kristal op, doch volgens de theorie van Taylor als de voortplanting van een roosterstoring van bepaalde aard (dislocatie). Een dergelijke roosterstoring kan men zich ontstaan denken als het gevolg van afwijkingen van of van discontinuïteiten in den idealen bouw van het kristal, die door den geheelen rooster verspreid zijn en die men zich het beste voor kan stellen als kleine spleetjes van submicroscopische afmetingen (Smekal). Door uitwendige belastingen treedt aan de uiteinden van deze spleetjes een spanningsverhoging op, die nog versterkt wordt door de temperatuurbeweging der atomen, zoodanig dat reeds bij een spanning, die ver beneden de theoretische

schuifspanning ligt, plaatselijke glijding optreedt²⁰).

De door de glijding veroorzaakte roosterstoringen geven aanleiding tot inwendige spanningen, die weer veranderingen in de physische en mechanische eigenschappen tengevolge hebben.

In de metallografische structuur demonstreert zich de deformatie bij geringe vervorming door het optreden van glijlijnen in de kristallen, bij sterkere vervormingen door het ontstaan van uitgerekte kristallen (vezelstructuur). Bij een dergelijke structuur zijn de hardheid, de vloeigrens en de trekvastheid van het materiaal zeer sterk gestegen (versteving), de rek en de taaheid gedaald. Hoewel chemisch dus volkomen gelijk, zijn koudgerekte metalen mechanisch sterk verschillend van het gegloeide materiaal. Deze verandering in de mechanische eigenschappen neemt toe met de mate der vervorming; in eenige gevallen is het gelukt de verhoging van de trekvastheid als functie van de deformatie in een formule weer te geven²¹).

Daar, zooals reeds hierboven aangegeven werd, bij het glijproces tevens een draaiing van de roosterdeelen plaats heeft en wel in dien zin, dat de hoek tusschen de richting van de glijding en die van de materiaalverplaatsing kleiner wordt, treedt bij voldoende deformatie, een oriëntering van de kristallieten op, zoodanig, dat deze een voorkeurstand ten opzichte van de krachtrichting gaan innemen (textuur). Deze oriëntering heeft soms een minder, soms een sterker uitgesproken richting; dit hangt af van de roosterstructuur van het metaal en van de bewerkingsmethode (trekken, walsen enz.). Dat daardoor anisotropie optreedt, is duidelijk en in het algemeen heeft de vorming van een textuur dan ook een ongunstige invloed op de verdere bewerkbaarheid (ontstaan van „lippen” bij diepstampwerk van plaat). In bepaalde gevallen echter, zooals bij den vlakken gecentreerden kubusrooster van het ferromagnetische nikkelijzermengkristal (dat zich onderscheidt door een zeer geringe hysteresis), wordt van dit verschijnsel gebruik gemaakt voor speciale zelfinductiespoelen, daar het materiaal in lengterichting veel moeilijker gemagnetiseerd kan worden dan in dwarsrichting²²).

De roosterstoringen die bij de plastische vervorming ontstaan en die voor de veranderingen van de eigenschappen van het materiaal verantwoordelijk zijn, kunnen weer worden opgeheven door temperatuursverhoging. Hierdoor wordt de beweeglijkheid der atomen vergroot en deze zullen dan, en wel op die plaatsen waar de rooster het sterkst verstoord is, een nieuwe rangschikking aannemen, die de kern vormt van een ongestoorden rooster (hypothese van van Lijmp²³). Dit is het begin van de rekristallisatie; bij verderen voortgang van het proces groeit de kern snel aan, doordat de atomen uit de omgeving met grootere potentieele energie op het nieuwe kristal overgaan en dit gaat zoo door tot de van verschillende kernen uitgaande kristallen elkaar begrenzen. De door rekristallisatie ontstane nieuwe kristallen zijn bij zuivere metalen in het algemeen niet willekeurig georiënteerd, maar vertoonen een voorkeurrichting, die

²⁰) Theorieën van Smekal, *Physik. Z.* 34, 633 (1933), Taylor, *Proc. Roy. Soc. London (A)* 145, 362, 388, 405 (1934), Becker, *Physik. Z.* 26, 919 (1925), Orowan, *Z. Physik* 89, 605, 614, 634 (1934) e.a. tot een volledige hypothese vereenigd door W. G. en J. M. Burgers, *Trans. Akad. Wetenschappen. Amsterdam* 15, 173 (1935).

²¹) P. Schoemaker, *De Ingenieur Mk* 3, 27 (1936).

²²) J. F. H. Custers, *Philips Tech. Tijdsch.* 7, 45 (1942).

samenhangt met de oriëntering van het moederkristal; bij niet zeer zuivere metalen ontbreekt een voorkeuring veelal.

Aan de eigenlijke rekristallisatie gaat een periode van herstel vooraf, waarbij de roosterstoringen en daardoor de inwendige spanningen grotendeels opgeheven worden en de oorspronkelijke eigenschappen nagenoeg weer geheel terugkeren, zonder dat de metallografische structuur een zichtbare verandering ondergaat.

Voor voortgezette vervorming van koudgedeformeerde metalen is volledige rekristallisatie noodzakelijk; deze kan het beste gecontroleerd worden door het bepalen van de herstelkromme van de hardheid of de vastheid (verandering als functie van de temperatuur bij een bepaalden gloeitijd) en door metingen van de kristalgrootte.

Dames en Heeren,

In het voorgaande heb ik U een overzicht gegeven van den tegenwoordigen stand der metallografie en het zal U opgevallen zijn, dat het oorspronkelijke gebied, zooals dat door Bakhuis Roozeboom werd aangegeven — het bestudeeren van den samenhang tusschen structuur en eigenschappen — in vele opzichten uitgebreid en verdiept en hoe deze methode van onderzoek uitgegroeid is tot een tak van wetenschap, voor de beoefening waarvan de kennis der fysieke chemie en der technische physica en, voor sommige hoofdstukken ook der kristallografie, onontbeerlijk is. De moderne theorieën en de verfijnde onderzoekingsmethododes — waarbij ik nog kan noemen de electronenmicroscopie en de stereoscopische röntgenografie — maken het mogelijk een inzicht te krijgen in de juiste verdeling der bestanddeelen en het mechanisme der fysisch-chemische omzettingen en wijzen de richting voor verdere ontwikkeling. Dat de metallografie nu ook als afzonderlijk vak aan deze Universiteit behandeld zal worden, is een bewijs van de belangrijke plaats, die het thans in de wetenschap, vooral in de toegepaste wetenschap, inneemt.

Nijmegen, Juni 1942.

543.9 : 664.5

DE INVLOED VAN HET WATERGEHALTE VAN HET INCUBAAT OP DE UITSLAG VAN DE SCHIMMELPROEF VOLGENS DE NEDERLANDSCHE WARENWET

door

M. J. BALDER.

1. In een vorige publicatie¹⁾ werden de vele bezwaren, welke in microbiologisch opzicht aan de uitvoering der schimmelproef volgens de Nederlandsche Warenwet verbonden zijn, besproken.

Van de twee principiële variabelen van het schimmelproef: het watergehalte van het te bebroeden

²³⁾ J. A. M. van Liempt, Z. anorg. Chem. 195, 366 (1931); Chem. Weekblad 32, 546 (1935). Alterthum, Z. Metallk. 14, 417 (1922); Physik. Z. 32, 305 (1931).

¹⁾ F. C. Bedaux, Voeding 4, 96—106 (1942).

papje en de broedtemperatuur hebben wij nu in de eerste plaats de eerste nader bestudeerd.

In afwijking van het in de methodes van onderzoek²⁾ bepaalde wordt in ons laboratorium de schimmelproef steeds als volgt uitgevoerd.

In steriele Petrischalen wordt circa 4 cm³ steriel water gebracht en hieraan vervolgens aseptisch zolang het te onderzoeken substraat toegevoegd, totdat een juist niet meer vloeiend, doch goed bevochtigd homogeen papje ontstaat. Het is ons gebleken, dat deze — oorspronkelijk door Brunner³⁾ aanbevolen methode — in de practijk behoorlijke schimmelproef-duplowaarden geeft.

Verder wordt dan de proef in dier voege semi-quantitatief uitgevoerd, dat wij het tijdstip bepalen (in uren na het inzetten van de proef), waarop de eerste myceliumvorming wordt waargenomen en het tijdstip, waarop een gesloten myceliumdek het papje geheel bedekt. Deze beide criteria: resp. het *s-punt* en het *o-punt* genoemd, zijn practisch met een absolute nauwkeurigheid van 3, resp. 5 h vast te stellen.

2. Wij gingen nu in de eerste plaats na, of de watergehalten van de aldus „op het oog” bereide incubaten afhankelijk waren van:

- de routine van den experimentator,
- de geaardheid van het substraat.

Het eerste punt viel weer in twee onderdelen uiteen. Ten eerste moest worden nagegaan of één onderzoeker steeds papjes maakt van redelijk duplicerbaar watergehalte en ten tweede was het interessant vast te stellen, of de papjes door verschillende personen gemaakt, van gelijke concentratie waren.

Daartoe werden door drie onzer medewerkers *) van een groot aantal gebruikelijke substraten in duplo papjes gemaakt volgens de aangegeven richtlijnen en van deze papjes het watergehalte bepaald door droging tot constant gewicht bij 105° C.

De resultaten van deze proevenserie treft men aan in onderstaande tabel I:

Substraat	Ond. I	Ond. II	Ond. III	Gem. Δ_{\max}
Hongaarse Paprika	—	—	63 62 63 62	63 1
Bulgaarse Paprika	60 62	60 62	61 59	61 3
Capsaïcine Paprika	64 65	66 63	68 67	66 5
Peper	55 57	62 60	62 60	59 7
Gember	56 57	60 60	58 58	58 4
Anijszaad	52 54	56 55	53 55	54 3
Korlanderzaad	52 52	46 49	48 49	49 6
Cacaopoeder	60 59	67 63	63 61	64 8
Bakkersmeel	60 52	56 56	56 57	56 8
Aardappelmeel	50 52	52 52	52 53	52 3
Maizena	44 45	46 47	47 46	46 3
Rijstmeel	50 50	53 54	50 50	51 4
Crocussenmeel	52 53	57 57	53 53	54 5
Tulpenmeel	52 52	50 52	50 54	52 4
Spec. Surr. vulstof 1 ⁴⁾	52 53	55 58	50 51	53 8
Spec. Surr. vulstof 2	61 64	58 60	56 56	59 8
Spec. Surr. vulstof 3	61 64	65 65	61 61	63 4
Spec. Surr. vulstof 4	52 44	48 48	50 45	48 8
Spec. Surr. vulstof 5	60 60	61 62	60 57	60 5
Gemiddeld				56 5

²⁾ Warenwet S. 1935, No. 793, Ed. S. & J. No. 99, 8e druk, blz. 196, 211 en 236, Zwolle 1940.

³⁾ R. Hermann, Handbuch der landwirtschaftlichen Versuchs- und Untersuchungsmethodik, pag. 96—101, Berlin 1941.

⁴⁾ Collegae F. C. Bedaux en D. Mossel op deze plaats mijn hartelijke dank voor hun medewerking.

⁴⁾ D. Mossel, „Specerijen en Specerij-surrogaten”, Boxmeer, 1942.

Zowel de persoonlijke als de onderlinge duplicerbaarheid is dus niet onbevredigend te noemen, al moest uiteraard nog worden afgewacht, welke invloed deze gemiddelde spreiding van 5 % abs. op de ligging der s- en o-punten had.

Men merkt verder op, dat de geaardheid van het substraat een belangrijke rol speelt, een omstandigheid, welke zeer begrijpelijk is, en waarop in het verleden dan ook herhaaldelijk de aandacht is gevestigd⁵⁾ 6).

Het voorschrift van de Warenwet: 1½ à 2 g substraat te bevochtigen met 3 cm³ water, is dus inadequaet, aangezien de toegelaten spreiding 60—67 %, bij lange na niet voldoende blijkt te zijn, om alle levensmiddelen, welke aan de schimmelproef onderworpen zijn, te kunnen omvatten.

3. Als tweede punt diende thans nader onderzocht te worden, welke invloed de blijkens de eerste proevenserie normaal bestaande spreiding op de uitslag van de schimmelproef had.

Om het onderzoek niet al te omvangrijk te maken, lieten wij nu een groot aantal substraten vervallen en beperkten ons tot twee soorten paprika en twee vulstoffen voor specerij-surrogaten. Voorts werden alleen die watergehalten onderzocht, welke rond het normale cijfer voor het desbetreffende product lagen, omdat uitsluitend deze waarden enige betekenis voor de practijk bezitten. In tabel II zijn de resultaten van deze proeven verenigd: de vermelde s- en o-punten zijn de gemiddelden van 3 parallele proeven.

Tabel II. Invloed H₂O-gehalte op s- en o-punt.

Substraat	40 %		50 %		60 %		70 %		80 %	
	s	o	s	o	s	o	s	o	s	o
Bulgaarse Paprika	—	—	22	∞	15	33	15	26	15	23
Hongaarse Paprika	—	—	—	—	18	28	—	—	19	24
Spec. Surr. vulstof 1	17	27	16	24	18	24	21	36	—	—
Spec. Surr. vulstof 3	14	31	15	25	14	20	20	25	—	—

Behalve een numerieke spreiding in de s- en o-waarden, namen wij, zoals te verwachten was³⁾, ook een verandering van de actieve microorganismen onder invloed van de variatie van de bevochtiging waar.

T.a.v. de *schimmels* kan opgemerkt worden, dat van de twee normaal op de substraten voorkomende species: *Rhizopus nigricans* (resp. *Rhizopus arrhizus* Fischer) en *Aspergillus flavus* de laatste meer osmophil bleek te zijn dan de eerste, waardoor hij bij geringere watergehalten vrijwel even sterk opkwam als de *Rhizopus*, bij hogere echter langzamerhand grotendeels door deze verdrongen werd. Dit feit is in overeenstemming met wat in de literatuur dien-aangaande bekend is⁷⁾ 8).

Van een macroscopisch domineren der *bacteriën* bij de hogere watergehalten kon niets worden bemerkt. Eerst bij incubaten met 95 % water bleken de bacteriën duidelijk het schaalbeeld te gaan beheersen.

4. De conclusie, welke men uit deze proeven samenvattend trekken kan, is, dat de normale spreidingen in het watergehalte van „op het oog” bereide incubaten niet van die aard zijn, dat zij de uitslag van de schimmelproef ingrijpend vermogen te beïnvloeden.

Immers een variatie van 10 % in het watergehalte blijkt een maximale spreiding van 7 h in het s-punt en van 12 h in het o-punt te kunnen veroorzaken. Bij de gemiddelde $\Delta_{\max} = 5\%$ volgens tabel I betekent dat dus, dat bij een normale schimmelproef tengevolge van variaties in het watergehalte van het incubaat een maximale s-puntsspreiding van 3½ en o-puntsspreiding van 6 h optreedt, waarden, welke nauwelijks de normale fluctuatie van de schimmelproef met gravimetrisch vastgesteld watergehalte overschrijden.

Desalniettemin verdient het aanbeveling het watergehalte van de schimmelproefincubaten op de door ons toegepaste wijze zo nauwkeurig mogelijk te standaardiseren, om althans verzekerd te zijn van een redelijk gemiddelde.

Boxmeer, Laboratorium Specerijmalerij „De Körper”, microbiologische afdeling.

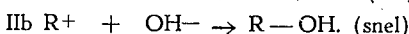
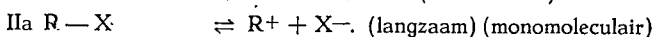
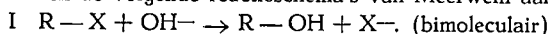
CHEMISCHE KRINGEN.

Gooische Chemische Kring. Vergadering op Maandag 26 October 1942, des avonds om 7.15 u., in het Gemeentelijk Gymnasium, Schuttersweg 10, Hilversum. Dr. Ir. A. Slooff zal spreken over: „Het anodiseeren van lichte metalen”.

Op Dinsdag 29 September sprak Ir. L. Kuiper (Hilversum) over: „Een nieuwe verklaring van de verschijnselen, welke zich voordoen bij de verzeeping van halogeniden”.

Bij de verhitting van primaire, secundaire en tertiaire alkyl- en arylhalogeniden in waterig-alkoholische kaliloog ontstaan als bijproducten ethylethers. In veel gevallen overheerscht de ethervorming zelfs. Naar aanleiding van dergelijke waarnemingen was spreker een literatuurstudie in deze richting begonnen, waarbij bleek, dat buiten de alcohololyse, dat is de eigenschap van vele halogeniden om in neutrale, of zure alkoholische oplossing halogeenvanwaterstof af te splitsen en ethylethers te vormen, deze ethervorming in alkalisch-alkoholische oplossing reeds lang bekend was. In 1897 werd reeds door I. Welt hierop gewezen. Deze ethervorming treedt dan in het algemeen op als bijreactie, naast de vorming van onverzadigde koolwaterstof. Dat deze ethervorming echter zoo algemeen was, werd nergens in de literatuur aangegeven.

In de publicaties van de laatste jaren was van den Engelschen, Amerikaanschen en Nederlandschen kant vrij wat aandacht aan de hydrolyse van halogeniden gewijd, waarbij de schrijvers het niet met elkaar eens waren, of het reactieschema mono- dan wel bimoleculair moest worden verondersteld. Over het algemeen werden de volgende reactieschema's van Meerwein aangenomen:



Vergelijking IIa wordt door Meerwein kryptoionisatie genoemd en verloopt volgens hem omkeerbaar en meetbaar en is afhankelijk van het oplosmiddel.

Door Hammett wordt het begrip solvololyse ingevoerd; dat is de eigenschap van veel halogeniden in een oplossing met een groote concentratie hydroxyl-bevattende moleculen (water, alcohol, azijnzuur) halogeenvanwaterstof af te splitsen, onafhankelijk van de hydroxylionconcentratie. In aceton, benzeen, of een dergelijk oplosmiddel heeft deze afsplitsing niet plaats, ook niet, al voegt men water, alcohol of zuur toe.

Spreker betoogde, dat het reactieschema door Meerwein aangegeven de ethervorming niet kon verklaren, evenmin als de klas-sieke, algemeen erkende reactieschema's dat konden. Hij formuleerde vervolgens de stelling, dat voor solvololyse noodig is:

1. dat het halogenide wordt geactiveerd (kryptoionisatie);

2. dat tegelijk met het halogeonium een proton wordt afgesplitst, hetzij uit een molecuul van het oplosmiddel, hetzij uit het halogenide zelf.

⁵⁾ A. van Raalte, Chem. Weekblad 28, 199 (1931).

⁶⁾ W. A. Mol, Diss. Utrecht 1936; Z. Untersuch. Lebensm. 74, 189—191 (1937).

⁷⁾ F. Lafar, Handbuch der technische Mykologie, Bd. I, pag. 201 en 332 (1907).

⁸⁾ K. Kroemer en G. Krumbholz, Arch. Mikrobiol. 2, 352—357 (1931).

Het activeeren van het halogenide heeft oogenblikkelijk plaats, wanneer het halogenide zich in een geschikt oplosmiddel bevindt; de eindtoestand is dezelfde als bij de kryptoionisatie. Dan volgt de botsing van een „geactiveerd” molecuul met een molecuul van het oplosmiddel, bijv. water, alcohol of zuur, waardoor alcohol, ether of ester gevormd wordt.

Hieruit volgt dus, dat een botsing met een hydroxylion nooit een alcohol kan geven, wel een koolwaterstof. Bij verhooging van de hydroxylionenconcentratie, moet dus de gevormde hoeveelheid koolwaterstof vermeerderen.

Aan de hand van verschillende literatuurgegevens en eenige eigen proefnemingen, maakte spreker de geformuleerde stelling aannemelijk. Tenslotte wees hij erop, dat men voor de hydrolyse van halogeniden het beste gebruik kan maken van zwak alkalische oplossingen en dat bijv. een waterige pyridine oplossing soms goede diensten bewijst, waar met een 15% kaliloogopl. geen alcohol wordt gevormd.

Spreker legde er den nadruk op, dat er z.i. aan de besproken ethervorming in leer- en handboeken te weinig aandacht wordt geschonken.

* * *

Delftsche Chemische Kring. Op Woensdag 28 October zal Ir. E. van Andel een lezing houden over: „Synthetische zeepen”. De vergadering vindt plaats in Hotel Centraal, Wijnhaven. Aanvang 7.30 uur.

* * *

Haagsche Chemische Kring. Op Donderdag 29 October a.s., des avonds te 7.30 uur, houdt de Kring „Den Haag” van de Nederlandsche Natuurkundige Vereeniging een vergadering in Hotel Terminus, Stationsplein, 's-Gravenhage, waarin door den heer A. N. Gerritsen zal worden gesproken over het onderwerp „Eigenschappen van bismuth”. De leden van den Haag-schen Chemischen Kring hebben toegang tot deze bijeenkomst, na vooraf introductie te hebben aangevraagd bij den heer J. L. de Roos, IJsvogelplein 23, 's-Gravenhage, of bij den heer Dr. J. v. d. Handel, Vinkenstraat 2, Leiden.

* * *

Twentsche Chemische Kring. Op 22 September 1942 sprak in het Vereenigingsgebouw te Hengelo (O.) voor den Twentschen Chemischen Kring het lid J. J. Hansma, Ap., Directeur van den Keuringsdienst van waren te Enschede, over „Surrogaten in de praktijk”.

In alphabetische volgorde werden de Koninklijke Besluiten ter uitvoering van de Warenwet nader beschouwd om te zien hoe in dezen tijd de consument bedreigd kan worden.

De voedingswaarde van brood is beter dan die van het vooroorlogsche, omdat het graan verder wordt uitgemalen en het meel niet door kunstmatig bleeken benadeeld wordt. Bijzondere omstandigheden maakten toevoeging van erwtenmeel noodig, wat in verschen toestand soms waarneembaar is, evenals de zure smaak, ontstaan door de thans noodzakelijk geworden zuurdeegbereiding, maar door dit brood eenigen tijd te laten liggen alvorens het te consumeeren, kunnen deze bezwaren vrijwel geheel worden ondervangen. Bovendien komt door grondiger kauwen een betere speekselvermenging tot stand en daardoor veel vollediger vertering. Voor de bereiding van „bonlooze koeken” werd veel gebruik gemaakt van boonenmeel; boonen echter zijn in vrij sterke mate giftig, hoe onwaarschijnlijk dit ook moge klinken. De huisvrouw kookt de boonen echter voldoende om het aanwezige gif onwerkzaam te maken, de koekbakker deed dit vaak niet, waardoor de consument zeer onaangename gevolgen ondervond van het eten dezer producten.

Bier, koffie, thee hebben weinig gemeen met wat we daar vroeger onder verstonden; als „cacao” werden veel gemalen cacaodoppen ten onrechte in het verkeer gebracht. Jam-producten zijn gelukkig weinig veranderd, alleen werd vaak als „jam” verkocht vruchtenpulp, welke als zoodanig, zonder toevoeging van conserveermiddelen, niet houdbaar is, zoodat heel wat vaatjes vruchtenpulp tijdens den opslag explodeerden!

Onder limonadeproducten komen nog zeer veel ergerlijke zwendelproducten voor, welke weinig beter zijn dan gekleurd water; hiertegen wordt streng opgetreden. Door meelgebrek worden veel gemalen bloembollen gebruikt voor de bereiding van puddingpoeder, etc.; hiertegen is geen bezwaar, mits geen hyacinthen of narcissenbollen worden gebruikt, welke giftig zijn, of uitgebloeide bollen, welke uit weinig anders dan schillen en zand bestaan. Het gebruik van consumptie-ijs nam sterk toe wegens gebrek aan andere versnaperingen; te kort aan brandstof veroorzaakt vaak moeilijkheden, daar hierdoor de grondstoffen onvoldoende gesteriliseerd worden en het ijs dus groote hoeveelheden bacteriën kan bevatten. Met kaas wordt door ver-

koopers soms op ergerlijke wijze geknoeid door het weglaten van de wettelijk voorgeschreven vetgehalte-aanduiding of, erger nog, door bedriegelijkerwijs te hooge vetgehalte-cijfers aan te brengen. Waar het vetgehalte wordt uitgedrukt op het drogestofgehalte, bevat uit den aard der zaak oude kaas meer voedsel dan jonge of smeerkaas, waarvan het watergehalte hooger is. Waar kapok niet meer in den handel aanwezig is, wordt allerlei ander materiaal, meestal afval van textieffabrieken, als kussen-vulling verkocht. Deze producten zijn dikwijls in uiterst sterke mate verontreinigd en zwaar doorschimmeld, zoodat ze daardoor weinig bruikbaar zijn voor het aangeduide doel. Bij melk moest het overzicht helaas worden afgebroken om de talrijke aanwezigen gelegenheid te geven per trein hunne woonplaatsen te bereiken. In het voorjaar hoopt de Kring weer lezingen te doen houden of eerder, indien het transport en de verlichting dit toelaat.

PERSONALIA, ENZ.

Ir. L. L. van Breukelen (den Haag) is met ingang van 1 October j.l. benoemd tot scheikundige bij de chemische fabriek „Chemitex” te Amsterdam.

* * *

Ir. F. Hartzema (den Haag) is benoemd tot scheikundige bij de N.V. Nederlandsche Schoen- en Lederfabrieken „Bata” te Best (N.-Br.).

* * *

Drs. H. J. Peters (Utrecht) is benoemd tot assistent in de anorganische chemie aan de Rijksuniversiteit te Utrecht.

* * *

Aan de Universiteit te Utrecht zijn geslaagd voor het doctoraalexamen wis- en natuurkunde, hoofdvak scheikunde, de heeren F. J. Berger en G. M. v. d. Want; idem, voor het candidaatsexamen wis- en natuurkunde, letter g, de heer J. G. Komen; idem, letter l, mejuffrouw E. M. L. Vissers en de heer Kho Boens Tong.

* * *

Aan de Universiteit te Utrecht zijn geslaagd voor het doctoraalexamen wis- en natuurkunde, hoofdvak pharmacie, de dames A. v. d. Berg, V. E. Brouwer, J. K. Kranen en de heeren J. Meulemeester en F. C. Reijers.

* * *

Internationaler Verein der Chemiker-Coloristen, Nederl. Sectie. In de bijeenkomst op 26 September 1942 heeft de heer F. A. Möller, directeur der W.A. Scholten's Chemische Fabrieken te Foxhol, een voordracht gehouden over: „De chemische structuur en de eigenschappen van het zetmeel in verband met zijn toepassing als verdikkingsmiddel voor de textieldrukkerij”. Spr. begint met erop te wijzen, dat de functies der verdikkingsmiddelen in de drukpap zeer belangrijk zijn, maar dat desondanks, naar uit de publicaties in de vakliteratuur blijkt, men in deskundige kringen nog over weinig kennis en inzicht beschikt met betrekking tot het desbetreffende gebied. De meeste verrichte onderzoeken zijn van een te gespecialiseerd aard en daarom slechts van ondergeschikt belang, ook al omdat er te weinig verband is met de praktijkverhoudingen.

Een beter inzicht is mogelijk geworden door de ontwikkeling van de colloïd-chemie en macromoleculaire chemie. Zetmeel is van alle drukverdikkingsmiddelen wetenschappelijk verreweg het beste onderzocht. De daarbij verkregen resultaten kunnen ook voor andere verdikkingsmiddelen van nut zijn, en de drukkerijcoloristen in staat stellen hun moeilijkheden onder de knie te krijgen.

Na een korte uiteenzetting van de karakteristiek der hoogpolymere hydrophiele colloïden, waartoe de verdikkingsmiddelen behooren, worden de formules geprojecteerd van α - en β -glucopyranose (ringstructuur volgens Haworth) als bouwstenen voor zetmeel en cellulose, waarvan de structuurformules eveneens met elkaar worden vergeleken. Daarna wordt ingegaan op de beteekenis van de aanwezigheid van fosfor in zetmeel en de verschillen in de zetmeelsoorten, afkomstig van de knolgewassen en van de granen. De polymerisatiegraad en de stereochemische structuur worden besproken en gevolgd door projecties van de eerste vertakte zetmeelformule met hoofdketen van Staudinger, de schroefformules van Hanes en van Smits van Waesberghe, de formule van Meyer en de tweede formule van Staudinger, zonder hoofdketen. Ook wordt de synthetische bereiding van zetmeel vermeld.

Zetmeel heeft dus hoogstwaarschijnlijk in tegenstelling met cellulose, geen hoofdketen, maar een vertakte structuur, waardoor intramoleculaire ruimten resp. micellen gevormd kunnen worden, die gemakkelijk water kunnen opnemen en vasthouden, dus kunnen verdikken door de gelijktijdige aanwezigheid van de hydrophiele groepen. In de zetmeelkorrel komen deze reusachtig groote moleculen als amylopectine voor in den vorm van kristallieten, die eerst in water van hoogere temperatuur gedeeltelijk oplossen en dan bij afkoelen weer uitkristalliseeren (gelatineeren). Voor de eigenschappen der verdikkingen in de praktijk zijn deze verschijnselen van groot belang, evenals de invloed der hydrophiele groepen. Een en ander wordt ook op suggestieve wijze gedemonstreerd met behulp van een tabel en een grafiek van viscositeitsmetingen van aardappelmeel en tarwestijfjel, welke zijn opgekookt met water van toenemende hardheid. Nader wordt ingegaan op de eigenschappen van verstijfzeld zetmeel en het verband met de toepassing daarvan als verdikkingsmiddel. Daarbij wordt gerefereerd aan de onderzoekingen van den Zwitserschen colorist, Prof. Haller, op het gebied van verdikkingsmiddelen. Spr. is het niet eens met de slotsom van deze laatste, dat op grond van het agglutineerend vermogen van de verdikkingen op de kleurstof kan worden geconcludeerd, dat de verdikkingen niet als schutcolloid fungeren. Met behulp van photo's van verrichte proeven wordt aangetoond, dat o.a. een tarwestijfjelverdickking een zelfde kleurstofsuspensie kan uitvlokken, maar ook de uitvloeking kan verhinderen.

Een in Amerika gekochte viscosimeter wordt gekozen voor het nagaan van de eigenschappen der verdikkingen. Dit in navolging van de door de Amerikaanse Coloristenvereniging verrichte research op het gebied van drukpappen, welke in de bedrijven zijn gemeten in dezelfde concentraties als waarin zij worden toegepast. De tekortkomingen van diverse verdikkingsmiddelen worden besproken.

Men heeft getracht stijfjel te verbeteren als verdikkingsmiddel door dit af te breken, resp. te dextrineeren of te branden, maar bij de op deze wijze verkregen verbeteringen moet men tevens eenige belangrijke nadeelen op den koop toe nemen en daarom geeft het dextrineeren niet de gezochte oplossing. Spr. heeft nu een nieuwen weg ingeslagen door zwelstijfjel bruikbaar te maken als verdikkingsmiddel. Het betreft hier het bekende Solvitex, dat in afwijking met de gebruikelijke zetmeelproducten niet gelatineert, dus meer overeenkomst vertoont met de eigenschappen der natuurlijke gommen. Daar men ook hiermede nog niet heelemaal geslaagd is, is men echter op het desbetreffende gebied bij Scholten verder gegaan door langs synthetischen weg het zetmeelmoleculen meer ingrijpend te veranderen. Het is gebleken, dat het mogelijk is op deze wijze nieuwe derivaten te bereiden, nl. Solvitosen, die de goede eigenschappen van verscheidene verdikkingsmiddelen in één product in zich verenigen. Dit is colloïdchemisch een zeer moeilijke op te lossen probleem, omdat er bij geen enkele andere industriele toepassing zulke hooggestelde uiteenlopende en veelzijdige eischen aan verdikkingsmiddelen worden gesteld als juist door de drukkerij-coloristen. Om de eigenschappen der verdikkingsmiddelen te kunnen beïnvloeden of te verbeteren is een gedeceerd inzicht noodig in de te constateeren verschijnselen. Om daartoe te geraken zijn er door Scholten onder sprekers leiding een groot aantal toepassingsproeven verricht, waarvan aan de hand van projecties verslag wordt gedaan. Aangetoond wordt o.m. waarom bijv. het eene verdikkingsmiddel een grooter kleurstofrendement moet geven dan het andere en waarom dit moet samenhangen met het egaliseerende vermogen. Nagegaan is ook de stabiliteit t.o.v. mechanisch roeren, van zuren en alcaliën en de toevoeging van oplossingen van meerwaardige ionen als de chroombeitsen.

Merkwaardig is het verloop van het verdikkend vermogen bij het combineeren van het eene verdikkingsmiddel bij het andere, iets wat in de praktijk steeds wordt toegepast en waarbij men zich niet realiseert, dat er wederzijdsche beïnvloedingen kunnen optreden. Spr. stelt tegenover elkaar de opvatting van Fothergill, die het combineeren van een gomverdickking met tarwestijfjel onvoorwaardelijk als ongeschikt afkeurt en het advies van Prof. Haller, vooral deze combinatie te gebruiken, omdat zij zoo goed moet zijn. Aangetoond wordt met behulp van viscositeitscurves, dat Haller's meening foutief is en dat er bij deze en ook bij andere combinaties geweldige dalingen in het verdikkend vermogen optreden. Spr. verklaart deze door het aannemen van coacervatie-verschijnselen en is van meening, dat het combineeren zooveel mogelijk moet worden vermeden. Niettemin zal het combineeren met tarwestijfjel niet altijd te ontgaan zijn en zal men dus moeten beschikken over producten, die zich, evenals Solvitex, met tarwestijfjel goed laten vermengen. De Solvitose verdikkingsmiddelen geven goede resul-

taten vergeleken met andere verdikkingsmiddelen, vooral wat betreft de uitwaschbaarheid, hetgeen met behulp van tabellen wordt aangetoond. Verder wordt nog ingegaan op het reduceerend vermogen, op den invloed van chroomverbindingen op de uitwaschbaarheid en den invloed van het verdunnen op het verdikkend vermogen. Zeer interessant en nieuw is ook, dat de aard van het verdikkingsmiddel grooten invloed heeft op het uitkristalliseeren, wat in verband wordt gebracht met het beruchte „malen“ van drukpappen, indien dit althans door het optreden van zich in de drukpap vormende kristallen wordt veroorzaakt.

Tenslotte wordt uit het voorgedragene als conclusie de noodzakelijkheid naar voren gebracht te streven naar vereenvoudiging en verbetering in de keuze en het aantal verdikkingsmiddelen met het oog op een mogelijke standaardisatie. Spr. wekt op zich te spiegelen aan het voorbeeld der vroegere Nederlanders van de Oost-Indische Compagnie, die in Europa de eerste coloristen waren, die echte kleuren konden aanbrengen en op drukkerij-gebied baanbrekers zijn geweest, zoodat men van het buitenland uit naar ons toe kwam om te trachten er de kunst van af te kijken.

De door een keur van uitstekend projectiemateriaal en microphoto's verduidelijkte voordracht werd met groote belangstelling door de aanwezigen gevolgd.

CORRESPONDENTIE.

Een onzer leden, niet in de gelegenheid zelf de desbetreffende literatuur op te sporen, vraagt opgave van:

Literatuur over de verdampings- en sublimatiesnelheid van vaste stoffen en (of) vloeistoffen. Zoowel oorspronkelijke artikelen (theoretisch en experimenteel) als verzamelferaten of aanduidingen uit standaardwerken zijn welkom.

VRAAG EN AANBOD.

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

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

Ter overneming gevraagd:

Abbe refractometer.
Minerva-beeldje (max. hoogte 50 cm).
Tamman, Heterogene Gleichgewichte.
Kohlrausch, Practische Physik.
A. E. v. Arkel, De bouw der atomen.
Doornenbal en Nijhoff, Natuurkunde B.
Kolthoff—Sandell, Textbook of quant. inorg. analysis.
Findlay, The phase rule and its applications.
Rutgers, Phys. scheikunde.
Madelung, Mathem. Hilfsmittel des Physikers.
Stuart, Molekülstruktur, 1934.
Sutherland, Infra-red and Ramanspektra.
H. Sponer, Molekülspektren II, 1936.
Slater, Introd. to chem. physics.
Kohlrausch, Prakt. Physik.
L. Baumgartner, Gruppentheorie (Samml. Göschen).
Friedländer, Fortschr. Teerfarbenfabr. (heele serie of laatste gedeelte).
Landolt-Börnstein, Phys.-chem. Tabellen (compl.).
Ind. Eng. Chem. 1925 t/m 1928.
Annalen der Chemie (± laatste 30 j.).
J. prakt. Chem. (± laatste 30 j.).
Int. Critical Tables.
J. Chem. Soc. 1923 en volg. jg.
Houwink, Chemie u. Technologie der Kunststoffe, 1939.

Ter overneming aangeboden:

Anal. rembalans, fabr. Becker Sons.
Chem. balans, fabr. Becker Sons.
Colorimeter Autenrieth, compl. met Doppelkeil, enz.
Lab.-tafel met 4 kasten, afm. 2.50 × 0.85 m.
Zuurkast met onderkastje.
Lab.-glaswerk.
Verzameling chemicaliën.
Leitz teekenspiegel volgens Abbe.
Studentenmicrotoom, fabr. Jung.