

## CHEMISCH WEEKBLAD

ORGAAN VAN DE NEDERLANDSE CHEMISCHE VERENIGING

## INHOUD

|                                                                                                   | Bladz. |                                                        | Bladz. |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------|--------|--------------------------------------------------------|--------|
| Verhandelingen, Overzichten, Verslagen                                                            | 137    | Personalia.                                            | 149    |
| Drs. Th. van der Plas, Het element Germanium.                                                     |        | Verenigingsnieuws                                      | 149    |
| Laboratoriummededelingen.                                                                         | 145    | Mededelingen van het Secretariaat. — Contributie 1952. |        |
| Ir. J. H. Förch, Een gasanalysegang volgens een gewijzigde Hempel-methode (met de explosiepipet). |        | — Examens voor Analyst. — Chemische Kringen.           |        |
| Handel en Economie.                                                                               | 147    | Mededelingen van verwante verenigingen                 | 150    |
| Dr. E. L. Krugers Dagneaux, Napalm.                                                               |        | Mededelingen van verschillende aard                    | 151    |
| Boekbesprekingen                                                                                  | 147    | Wij ontvingen.                                         | 152    |
| Korte economische berichten                                                                       | 149    | Vraag en aanbod                                        | 152    |
| Allerlei nieuws op chemisch en aanverwant gebied.                                                 | 149    | Aangeboden betrekkingen                                | 152    |
|                                                                                                   |        | Gevraagde betrekkingen                                 | 152    |
|                                                                                                   |        | Agenda van vergaderingen                               | 152    |

*Verhandelingen, Overzichten, Verslagen*

## Het element Germanium

door Th. van der Plas.

546.289 : 669.783.004.1

The chemistry of germanium is reviewed in §§ 1—9, some properties and uses of the element are discussed in §§ 10—16.

## § 1. Inleiding.

De studie van het element germanium was tot voor kort slechts van academisch belang. Germanium was zeldzaam en kostbaar, bovendien bleken de verbindingen in gedrag en eigenschappen zeer overeen te komen met de silicium-verbindingen, zodat het welhaast onmogelijk leek een economische toepassing van het element te vinden.

Intensieve studie van de elektrische eigenschappen van het element heeft hierin een volkomen ommekeer teweeggebracht. Het gebruik van Si en Ge in de radartechniek als gelijkrichter is gevolgd door de ontwikkeling van de transistor, een halfgeleider-triode en de photo-transistor, die thans reeds als ernstige concurrenten voor de vacuumbuizen en photocellen beschouwd worden. Hiervoor is zeer weinig van het element nodig, bovendien zullen verbeterde werkwijzen voor de winning de kostprijs wel doen dalen.

Opnieuw heeft hiermee een zeldzaam element plaats genomen in de rij der toegepaste elementen. Hierom en omdat het juist 65 jaar geleden ontdekt werd, wordt in dit artikel de chemie van dit element<sup>1)</sup>, die in de meeste leerboeken stiefmoederlijk behandeld wordt, samengevat waarna de gevonden toepassingen vluchtig worden besproken.

In 1886 ontdekte Winkler het element in een Duits zilvererts. De hoofdlijnen van de germaniumchemie werden door hem getrokken. Dennis, Kraus, Schwarz en Tchakirian voegden in systematische arbeid tal van details hieraan toe.

De grote verwantschap met Si is oorzaak, dat wel het grootste deel van het op aarde aanwezige germanium zich in silicaten, daarin het Si isomorf vervangend, heeft verspreid. Gelukkig echter is het als sulfidisch mineraal ook zelfstandig tot afscheiding gekomen. Bekend zijn argyrodiet,  $4\text{Ag}_2\text{S} \cdot \text{GeS}_2$  (6.5 % Ge), waarin het ontdekt is, en germaniet,  $\text{Cu}_3(\text{Fe, Ge})\text{S}_4$  met ca. 8 % Ge.

De bron voor de technische bereiding is zinkerts. Na de zinkwinning uit erts, dat ca. 0.01 % Ge bevat, blijft in de retorten een residu achter met 0.25 % Ge. De vluchtigheid van het chloride is oorzaak, dat de winning van deze kleine hoeveelheid relatief gemakkelijk is ( $\text{GeCl}_4$ , kp.  $86^\circ\text{C}$ ).

Merkwaardig is, dat in sommige steenkolen een concentratie heeft plaats gevonden, zoals dit ook wel met andere zeldzame elementen het geval is. De as van dergelijke steenkolen bevat uiteraard een hogere concentratie en vormt eveneens een bron voor de Ge-winning. Men vraagt zich af, of in verband met de grotere oplosbaarheid van  $\text{GeO}_2$  in water — vergeleken bij  $\text{SiO}_2$  — ook niet een verrijking aan Ge plaats vindt in die planten, welke veel  $\text{SiO}_2$  bevatten zoals bijv. de Paardestaarten (*Equisetum*).

## § 2. De plaats in het periodiek systeem.

Het germanium is een nevenreeks element van de vierde groep van het periodiek systeem en schikt zich als zodanig tussen Si en Sn. Het zal derhalve 4- en 2-waardige verbindingen kunnen vormen.

$\text{SiS}$  en  $\text{SiO}$ , waarvan het bestaan thans zeker is

zijn de enige bekende verbindingen met 2-waardig Si. Tweewaardige tinverbindingen zijn algemeen bekend, germanium zal dus beide valenties vertonen met een preferentie voor de vierwaardigheid, omdat het dichter bij Si staat. Dit blijkt quantitatief uit onderstaande tabel.

|                     | C    | Si    | Ge    | Sn   | Pb   |
|---------------------|------|-------|-------|------|------|
| $r_{\text{cov}}$    | 0.77 | 1.17  | 1.22  | 1.40 | —    |
| $r_{\text{ion IV}}$ | —    | 0.41  | 0.53  | 0.71 | 0.84 |
| 11                  | 11.2 | 8.12  | 7.85  | 7.4  | 7.4  |
| 2                   | 24.3 | 16.27 | 15.6  | 14.5 | 15.0 |
| 3                   | 47.6 | 33.35 | 31.97 | 30.5 | 31.9 |
| 4                   | 64.3 | 44.95 | 45.5  | 40.6 | 44   |

$r_{\text{cov}}$  = „covalent bond radius”

$r_{\text{ion}}$  = „crystal radius” (vlgs. Pauling)

In = ionisatie-energie  $n^{\text{e}}$  electron in eV.

Het element toont voornamelijk een zuur karakter, bij de tweewaardige verbindingen treedt een basische trek meer naar voren.

Het covalent karakter der bindingen neemt van C naar Sn af. Uit structuurgegevens, verkregen met radiospectroscopie, leidt men af dat het percentage ionenbinding (volgens Pauling) in de banden C-Cl 20, Si-Cl 40 en Ge-Cl 45 is. Gemeten werden hierbij  $\text{CH}_3\text{Cl}$ ,  $\text{SiH}_3\text{Cl}$  en  $\text{GeH}_3\text{Cl}$ . Voor de bromiden wordt iets dergelijks gevonden. Tevens verkrijgt de band Ge-Cl een partiël dubbele band karakter (eveneens in Pauling's nomenclatuur). Het lijkt waarschijnlijk, dat bij de overgang van C naar Si de elektronenstructuur anders wordt en de gedachte komt naar voren, dat bijdrage van d-orbitals tot de hybridisatie hiervoor mede verantwoordelijk zou kunnen zijn. Men zie voor dit probleem echter <sup>2)</sup>.

De hydriden der vierde groep nemen in stabiliteit af in de reeks C  $\rightarrow$  Pb.  $\text{SiH}_4$  ontleedt bij roodgloei-hitte,  $\text{GeH}_4$  bij ca. 300° C,  $\text{SnH}_4$  bij 140° C. In dezelfde volgorde wordt de binding met C zwakker. Inwerking van broom op een Ge tetra-alkyl verbinding leidt tot een broomalkylgermanium (+ alkylbromide), een C-C band wordt door broom niet verbroken.

De tetraëderstructuur der vluchtige vierwaardige verbindingen is in alle onderzochte verbindingen gebleken.

Het bepalen van de normaalpotentiaal schijnt niet wel mogelijk te zijn.

Bij de bespreking van de verbindingen zal, om niet te veel in herhalingen te vervallen, niet telkens gewezen worden op de analogie met silicium of tweewaardig tin, doch het specifieke van het germanium meer naar voren worden gebracht. Het zal blijken, dat de chemie van het germanium vrij goed bekend is. Quantitatieve, fysisch-chemische gegevens ontbreken echter bijna geheel. Het ware te wensen, dat hierin voorzien werd. Preparatieve moeilijkheden kunnen hier nauwelijks meer een bezwaar zijn. Het voorkomen van zo vele gelijksoortige verbindingen, die bij gemakkelijk te bereiken temperaturen vluchtig zijn en dus een uitnemend proefobject vormen voor alle methodes, waarmee heden de moleculbouw bestudeerd kan worden is practisch uniek voor de vierde groep, waar het Ge thuishoort. Een zekere experimentele basis kan hier gelegd worden waarop misschien een uitbreiding van de theorie der chemische binding kan plaats vinden.

### § 3. Het metaal en de hydriden.

De bereiding van het metaal wordt in §. 11 besproken. We willen hier slechts opmerken, dat het bros en hard is en zich dus moeilijk bewerken laat, en wijzen op het merkwaardige verloop van de soortelijke warmte. Bij ca. 75° K treedt een piek op die door de theorie niet verklaard kan worden.

Het beste oplosmiddel voor Ge is  $\text{H}_2\text{O}_2$ .

Alle elementen van de IV B groep vormen hydriden. Zo zijn van Ge bekend:  $\text{GeH}_4$ , germaan;  $\text{Ge}_2\text{H}_6$ , digermaan;  $\text{Ge}_3\text{H}_8$ , trigermaan. Men kan uitgaan van Ge-Mg legering, deze behandelen met 4 N  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , met 4 N HCl — waarbij germanochloroform als bijproduct ontstaat — en ook met ammoniumbromide in vloeibare ammoniak. De overgang van het water- op het ammoniaksysteem verdrievoudigt de opbrengst. Ook een electrolytische methode is gebruikt. Zeer recent is de reductie van  $\text{GeCl}_4$  met  $\text{LiAlH}_4$ .

Uit het hydridenmengsel worden door fractioneren de drie verbindingen gewonnen. Bij verhitting ontleeden de gassen en leveren een germaniumspiegel die in het apparaat van Marsh een gevoelige reactie op germanium mogelijk maakt. De soortelijke warmte van het vaste  $\text{GeH}_4$  vertoont een drietal anomalieën, waarschijnlijk te danken aan rotatie-overgangen, welbekend van het methaan.

Voorts is bekend een monohydride  $\text{GeH}$ , een donkerbruin poeder dat als polymeer wordt opgevat. Twee hydriden van de formule  $\text{GeH}_2$  zijn beschreven: het eerste is geel en in droge toestand bij kamertemperatuur stabiel. Het ontleedt bij verhitten tot Ge en  $\text{H}_2$ . Het andere is wit, ontleedt reeds langzaam bij vloeibare ammoniaktemperatuur tot  $\text{GeH}_4$  en  $\text{GeH}$ .

$\text{GeH}_4$  reageert met Na, opgelost in vloeibare ammoniak tot  $\text{NaGeH}_3$ . Alkylgermanen kunnen hieruit door reactie met de alkylhaliden bereid worden.

### § 4. Halogeniden.

$\text{GeF}_4$  is volkomen analoog aan het  $\text{SiF}_4$ . Het gas hydrolyseert tot  $\text{GeO}_2$  en  $\text{H}_2\text{GeF}_6$ . Het  $\text{K}_2\text{GeF}_6$  is onoplosbaar.

$\text{GeCl}_4$  ontwijkt bij verwarmen van een oplossing van  $\text{GeO}_2$  in HCl en wordt ook verkregen bij het leiden van  $\text{Cl}_2$  over Ge metaal of fosgeen over  $\text{GeO}_2$ . Het kookpunt van de vloeistof is 86.5°. Deze stof is uitgangspunt voor de bereiding van talrijke Ge-verbindingen.

$\text{Cs}_2\text{GeCl}_6$  wordt bereid door aan een oplossing van  $\text{CsCl}$  in aethanol en geconcentreerd HCl  $\text{GeCl}_4$  toe te voegen. Een dergelijk chlorozuur kan bij Si niet bereid worden.

$\text{GeBr}_4$  en  $\text{GeI}_4$  zijn uitgaande van het metaal gemakkelijk te bereiden.

Gemengde waterstof-halogen verbindingen zijn eveneens beschreven. Het germanochloroform is wel het best bekend van deze stoffen. Het is te bereiden door HCl over het element te leiden, maar beter door reactie van  $\text{GeCl}_4$  met HCl. Het kookpunt is 75.2° C. Bij verhitten valt het uiteen in  $\text{GeCl}_2$  en HCl. Blijkbaar bestaat het evenwicht  $\text{GeHCl}_3 \rightleftharpoons \text{GeCl}_2 + \text{HCl}$ .

Het  $\text{GeHCl}_3$  heeft sterk reducerende eigenschappen. Blijkbaar kan het beter opgevat worden als  $\text{GeCl}_2 \cdot \text{HCl}$ , hetgeen laat zien, dat men aan deze verbindingen niet zonder nader bewijs een bouw analoog aan de welbekende koolstofverbindingen mag toekennen. Silicochloroform is veel stabiel.

Verder noemen wij:  $\text{GeH}_2\text{Cl}_2$ ;  $\text{GeH}_3\text{Cl}$ ; de over-

eenkomstige Br-verbindingen; het  $\text{GeH}_3$  en sluiten daarbij aan de oxychloriden:  $\text{Ge}_2\text{OCl}_6$  en  $\text{GeOCl}_2$ . De laatste, het germanophosgeen, schijnt geen Si-analogon te hebben. Het wordt bereid uit  $\text{GeHCl}_3$  en  $\text{Ag}_2\text{O}$ . Hydrolyse vindt plaats tot  $\text{Ge}(\text{OH})_2$ ; zodat ook dit als een derivaat van het tweewaardige Ge kan worden opgevat. Van gemengde halogeenvbindingen zijn verscheidene voorbeelden bekend.

De halogeniden van het tweewaardige Ge zijn alle bekend. Zij zijn weinig stabiel en dissocïeren spoedig in metaal en tetrahalogenide.

Gemakkelijk toegankelijk en het meest stabiel is het jodide. Het chloride geeft met  $\text{RbCl}$  en  $\text{CsCl}$  een complex:  $\text{RbGeCl}_3$ . Ook de overeenkomstige bromiden en jodiden zijn bekend.

### § 5. Chalcogeniden.

Het oxyde  $\text{GeO}_2$  is hier de meest bekende verbinding. Er zijn twee kristallijne vormen waarvan één analoog aan kwarts. Ook een glasachtige vorm is gemakkelijk te verkrijgen. Het wordt bereid door hydrolyse van  $\text{GeCl}_4$ . De kwartsachtige vorm is oplosbaar. Merkwaardig is, dat men hier blijkbaar moet aannemen dat het  $\text{GeO}_2$  moleculair opgelost kan zijn onder vereeniging met water als germaniumzuur  $\text{H}_2\text{GeO}_3$ . Dit zuur is zwak, de dissociatieconstante is ongeveer gelijk aan die van koolzuur. Associatie tot een pentagermaniumzuur-anion treedt in een bepaald pH gebied op.

De moleculaire oplossing ontstaat echter niet door direct oplossen van het vaste oxyde. Het  $\text{GeO}_2$  lost eerst kolloïdaal op, uit het sol vormt zich daarna langzaam de echte oplossing. Uiteindelijk hebben we naast elkaar  $\text{GeO}_2$  in ware oplossing, kolloïdaal opgelost en in vaste toestand; de concentraties hangen af van de oorspronkelijke verhouding water : vast  $\text{GeO}_2$ . Er is dus geen sprake van een vaste verzadigingsconcentratie van de moleculaire oplossing. De hoeveelheid sol, die uiteindelijk aanwezig blijft, is gering; een door ultrafiltratie gereinigd sol gaat langzaam over in vaste stof en moleculaire oplossing. Anders dan bij het kiezelzuursol dus, waar de kolloïdale toestand bestendig, het moleculair disperse zuur daarentegen in het geheel niet houdbaar is.

De tweede, onoplosbare, vorm van het  $\text{GeO}_2$  kan slechts langs een zeer bepaalde weg worden verkregen. Wordt een oplossing van  $\text{GeO}_2$  in een platina-schaal ingedampt, dan kristalliseert het oxyde als kleine blaadjes. Bij verhitten gaan deze bij ca.  $400^\circ\text{C}$  over in de onoplosbare vorm, die er enigszins grauwt uitzielt. Bij zeer zuivere preparaten kan deze omzetting sterk vertraagd zijn. Deze vertraging wordt opgeheven door bevochtiging met een verzadigde  $\text{NH}_4\text{F}$  oplossing vóór de verhitting.

Van een hydroxyde  $\text{Ge}(\text{OH})_4$  kan men niet spreken. Wel verkrijgt men door hydrolyse van  $\text{GeCl}_4$  een waterhoudend oxyde, dat echter alle water continu afstaat.

$\text{GeO}$  is het gemakkelijkst te verkrijgen langs de natte weg. Een zoutzure oplossing van  $\text{GeO}_2$  reduceert men met onderphosphorigzuur. Na verwarmen slaat men met ammoniak het  $\text{Ge}(\text{OH})_2$  neer. Verhitten in een  $\text{CO}_2$ -stroom levert het donkerbruine tot zwarte oxyde. Het laat zich sublimeren.

Het hydroxyde  $\text{Ge}(\text{OH})_2$  is geel tot rood gekleurd. Behalve op de wijze als hierboven beschreven, is het ook te verkrijgen door hydrolyse van germanochloroform. Het is weinig oplosbaar in water. Deze oplossing reageert zuur. Sommigen formuleren het

$\text{Ge}(\text{OH})_2$ , daarom wel als germanomierenzuur:  $\text{HGeOOH}$ . Met soda ontstaat een kersrode oplossing van germanoformiaat. Het zuur is sterker dan de zuren van Sn en Pb, in sterkte vergelijkbaar met de lagere vetzuren.

De vraag of er nog lagere oxyden van Ge zijn kan niet met zekerheid beantwoord worden.

Het sulfide  $\text{GeS}_2$  is analytisch van belang. Het wordt slechts in sterk (ten minste 6 N) zure oplossing quantitatief door  $\text{H}_2\text{S}$  neergeslagen. Eerst bij deze aciditeit is blijkbaar een voldoende aantal  $\text{Ge}^{4+}$  ionen voorhanden. Het sulfide is wit en gemakkelijk oplosbaar in alkaliën en alkalisulfideoplossing onder vorming van thiozouten. Slechts bij toevoeging van grote overmaat zuur slaat het sulfide uit deze oplossingen weer neer. In kristallijne vorm wordt het verkregen door  $\text{GeO}_2$  met  $\text{H}_2\text{S}$  en  $\text{H}_2$  om te zetten tot  $\text{GeS}$  en dit in zwaveldamp te sublimeren.

$\text{GeS}$  kan langs verschillende wegen verkregen worden. Uit  $\text{GeO}_2$  door verhitten met  $\text{H}_2\text{S}$  en  $\text{H}_2$ , door reductie van  $\text{GeS}_2$  met  $\text{H}_2$  en uit zwak zure  $\text{Ge}^{2+}$  oplossing door neerslaan met  $\text{H}_2\text{S}$ . Langs de droge weg verkrijgt men een zwartbruin product, het  $\text{H}_2\text{S}$  neerslag is donkerrood. Het  $\text{GeS}$  is gemakkelijk te sublimeren. Ook dit sulfide is oplosbaar in alkaliën en ammoniumsulfide.

De seleniden van Ge worden het best uit de elementen bereid. In het systeem Ge-Te is slechts de verbinding  $\text{GeTe}$  te vinden.

### § 6. Zuurstof- en zwavelcomplexen.

Germanaten komen in de natuur niet voor, al het germanium in oxydecomplexen is in silicaten opgenomen. Kennis van de germanaten kan dus alleen synthetisch verkregen worden, het onderzoek van de smeltdiagrammen wordt echter bemoeilijkt doordat vooral de  $\text{GeO}_2$ -rijke smelten vaak glasachtig stollen. Germaniumglazen hebben een hogere brekingsindex en een grotere dispersie dan de overeenkomstige siliciumglazen, in mechanische eigenschappen staan ze hierbij achter.

Ook langs de natte weg zijn enige germanaten verkregen, waaronder hydraten bijv.  $\text{Na}_2\text{GeO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ .

Men kan twee reeksen onderscheiden: de meta-germanaten, af te leiden van  $\text{H}_2\text{GeO}_3$  en de ortho-germanaten, afgeleid van  $\text{H}_4\text{GeO}_4$ . Het best te onderzoeken diagram blijkt het systeem  $\text{GeO}_2$ - $\text{K}_2\text{O}$ . Hierin zijn de verbindingen  $\text{K}_2\text{GeO}_3$ ,  $\text{K}_2\text{Ge}_2\text{O}_5$  en  $\text{K}_2\text{Ge}_4\text{O}_9$  gevonden. Slechts de germanaten der alkalimetalen zijn in water zonder ontleding oplosbaar en zelfs zeer goed oplosbaar. Door behandelen met  $\text{H}_2\text{O}_2$  zijn uit germanaatoplossingen peroxygermanaten te verkrijgen, bijv.  $\text{Na}_2\text{Ge}_2\text{O}_7 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ .

In de zwavelcomplexen, de thiozouten, sluit ook het vierwaardig Ge eerder bij Sn dan bij Si aan. Uitgieten van een oplossing van  $\text{GeS}_2$  in  $\text{Na}_2\text{S}$  oplossing in aceton levert een olie, die langzaam kristalliseert. Zo verkrijgt men  $\text{Na}_6\text{Ge}_2\text{S}_7 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ , natriumthiopyrogermanaat. Ook het Se analogon  $\text{Na}_6(\text{Ge}_2\text{Se}_7) \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  is bekend.

Merken we nog op, dat uit  $\text{GeCl}_4$  en  $\text{SO}_3$  een sulfaat  $\text{Ge}(\text{SO}_4)_2$  verkregen is. Het lukt echter niet, uitgaande van  $\text{GeCl}_4$  een perchloraat te vormen.

### § 7. Andere complexen.

Het germaniumoxyde is enigszins oplosbaar in oxaalzuur, veel beter in ammoniumoxalaat. Het complex is zeer stabiel,  $\text{H}_2\text{S}$  slaat geen  $\text{GeS}_2$  neer, door zwavelzuur wordt het slechts ontleed bij afroken.

Noch het zuur, noch het zout is te isoleren. Wel kunnen enige alkaloïdezouten verkregen worden. Hieruit en langs andere weg vindt men de formule  $\text{H}_2\text{Ge}(\text{C}_2\text{O}_4)_3$ .

De oplossing van  $\text{GeO}_2$  in water is een zwak zuur. Toevoeging van polyalcoholen als mannitol, glycerol doet een complex ontstaan dat een sterk zuur is. Dit gedrag, van het boorzuur zeer bekend, komt echter ook bij veel andere elementen voor. Het zuur maakt uit carbonaten  $\text{CO}_2$  vrij.

Het germaniumzuur vormt voorts ook sterk zure complexen in geconcentreerde oplossingen van sterke electrolyten. Al deze reacties hangen samen met de oplosbaarheid van  $\text{GeO}_2$ , overeenkomstige Si-derivaten zijn dan ook niet bekend. Dergelijke verschijnselen zijn wel van verschillende andere elementen bekend.

Vermelden we nog, dat verschillende heteropoly-zuren met Ge als bestanddeel zijn beschreven.

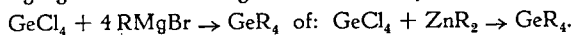
Over de stikstofverbindingen moge het volgende worden vermeld:

Bij reactie van  $\text{GeCl}_4$  met vloeibare ammoniak ontstaat  $\text{Ge}(\text{NH}_3)_4$ . Bij verhitten levert dit achtereenvolgens:  $\text{Ge}(\text{NH})_2$ ,  $\text{Ge}_2\text{N}_3\text{H}$  (bij  $150^\circ\text{C}$ ),  $\text{Ge}_3\text{N}_4$  ( $350^\circ\text{C}$ ),  $\text{Ge} + \text{N}_2$  ( $1000^\circ\text{C}$ ). Dit is weer analoog aan de Si-verbindingen die echter bij hogere temperaturen ontleden. Tin en lood gedragen zich anders.

## § 8. „Organische Chemie” van het germanium.

De chemie der germanium-koolstofverbindingen loopt parallel met die van de Si-verbindingen. Nadat omstreeks 1925 het germanium wat beter verkrijgbaar werd konden talrijke verbindingen langs welbekende wegen bereid worden. Nieuwe methodes vallen hier nauwelijks bij op te merken. We zullen niet proberen deze chemie volledig weer te geven<sup>13)</sup>, maar hier en daar slechts een greep doen.

Tot symmetrische derivaten komt men door reactie van grignardverbindingen of zinkalkylen met  $\text{GeCl}_4$ :



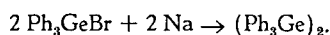
Onsymmetrische verbindingen kunnen worden bereid via de halogeniden:



Deze worden bereid door inwerking van halogeen op een symmetrisch derivaat, gevolgd door fractionneren van het halogenidenmengsel. Een recente modificatie reduceert met  $\text{LiAlH}_4$  de halogeniden tot germanen, welke na fractionneren — bij deze verbindingen beter uitvoerbaar — weer gehalogeneerd worden.

Aethylgermanium trijodide kan worden bereid uit  $\text{GeJ}_2$  en EtJ.

De Fittig-Würtz reactie leidt tot verbindingen met Ge-Ge banden:



Deze verbinding, behandeld met Na in vloeibare ammoniak, levert  $\text{Ph}_3\text{GeNa}$ , een zeer reactieve verbinding.

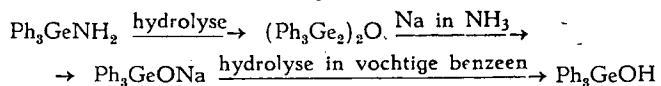
Een reeks stikstofverbindingen wordt bereid uitgaande van triphenylgermaniumbromide.

Met  $\text{NH}_3$  ontstaat  $\text{Ph}_3\text{GeNH}_2$ , door verhitting levert dit  $(\text{Ph}_3\text{Ge})_2\text{NH}$  en  $(\text{Ph}_3\text{Ge})_3\text{N}$ . Een stof met vier Ge-N banden wordt bereid uit pyrrolkalium en  $\text{GeCl}_4$ , waaruit tetra-N-pyrrolylgermanium ontstaat.

Een recente synthese, welbekend uit de siliconenchemie, gaat uit van germaniumpoeder, vermengd met koperpoeder. Dit wordt verhit en alkylhalogenide overgeleid. Zo zijn de nieuwe verbindingen dimethyl-

Ge-dichloride en methyl-Ge-trichloride bereid.

De volgende reactiereeks doet kennismaken met O bevattende verbindingen:



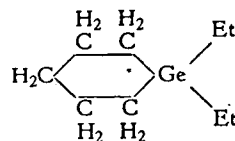
Een uitstekende synthese van trihalogeniden gaat uit van  $\text{CsGeCl}_3$ . Verhitten met alkyljodide levert het trihalogenide.

Hydrolyse van trihalogeniden levert gesubstitueerde germanomierenzuren. Een voorbeeld is:  $\text{PhGeOOH}$ , slechts oplosbaar in alkalioplossing, hieruit door  $\text{CO}_2$  weer neer te slaan. Bij gebruik van methyleen-jodide in de reactie met  $\text{CsGeCl}_3$  ontstaat  $\text{CH}_2(\text{GeCl}_3)_2$ , dat bij hydrolyse  $\text{CH}_2(\text{GeOOH})_2$ , een germanomalonzuur levert.

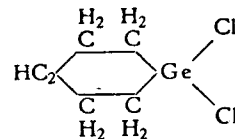
De Ge-tetraaethylester wordt bereid uit  $\text{GeCl}_4$  en natriumalcoholaat.

Een optisch actieve Ge-verbinding is op de volgende wijze bereid: Tetraphenylgermanium met  $\text{Br}_2$  in tetra levert diphenyl-Ge-dibromide. Met grignard-verbindingen wordt achtereenvolgens een broom-atoom door aethyl, het tweede door i-propyl vervangen. Inwerking van  $\text{Br}_2$  vervangt een phenylgroep door Br. Het verkregen phenyl-aethyl-isopropylgermaniumbromide wordt omgezet met d-Ag-broomkamfersulfonaat. Door kristallisatie van het product wordt een rechtsdraaiende verbinding verkregen.

Een heterocyclische verbinding is het

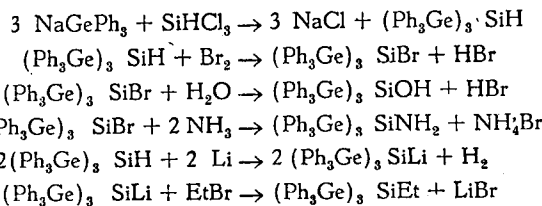


bereid door de Mg-verbinding van  $\alpha$ - $\epsilon$ -dibroompentaan om te zetten met  $\text{GeCl}_4$ . Het verkregen



wordt met  $\text{EtMgBr}$  omgezet tot de genoemde verbinding.

Dimethylgermaniumsulfide en germaniumtetrathio-phenolaat bevatten Ge-S banden. Een aardige reeks omzettingen van een Ge-Si verbinding is de volgende:



De pharmacologische eigenschappen van Ge-verbindingen zijn, na vroeger onderzoek, weer in studie genomen. Een vermeerdering van de erythrocyten in het bloed is vastgesteld.

## § 9. Structuurchemie.

Van Ge-verbindingen zijn nog, maar weinig structuren bepaald, het aantal gemeten dipoolmomenten is wat groter. De resultaten van de dipoolmetingen zullen we niet bespreken, dit zou slechts zin hebben in een systematische vergelijking met overeenkomstige verbindingen uit de groep.

Het element heeft de diamantstructuur met cel-

ribbe 5.62 Å te vergelijken met C: 3,56; Si: 5,42 en Sn(grauw) 6.46 Å.

De kristalstructuur van GeO schijnt niet bepaald te zijn. Spectroscopisch vindt men 1.65 Å voor de Ge-O afstand in het molecuul.

GeO<sub>2</sub> heeft in zijn oplosbare vorm de kwartsstructuur. De onoplosbare modificatie, verkregen langs de curiezuw, in § 5 beschreven, heeft niet een andere kwartsvorm tot structuur maar behoort tot het rutiel-type, zich hiermee aansluitend aan SnO<sub>2</sub>, PbO<sub>2</sub> en TiO<sub>2</sub>.

GeS heeft een weinig symmetrische structuur (rhombisch), overigens afgeleid te denken van de steenzoutstructuur van PbS; SnS is op een andere wijze van de PbS-structuur af te leiden.

De structuur van GeS<sub>2</sub> lijkt noch op die van SiS<sub>2</sub> met de eigenaardige banden



noch op de CdJ<sub>2</sub> lagenstructuur van SnS<sub>2</sub>, TiS<sub>2</sub> en ZrS<sub>2</sub>, maar is een stapeling van GeS<sub>4</sub> tetraëders, die alle hoekpunten gemeen hebben. De symmetrie is rhombisch. Men ziet dat het germanium in deze verbindingen zich individueel kan gedragen en dus niet altijd op Si lijkt, dan wel met Sn meegaat.

GeJ<sub>2</sub> heeft de CdJ<sub>2</sub> lagenstructuur, de structuur van SnJ<sub>2</sub> is onbekend, PbJ<sub>2</sub> is welbekend als vertegenwoordiger van het zelfde structuurtype.

GeJ<sub>4</sub> heeft het SnJ<sub>4</sub> type, dat is een kubisch molecuulrooster, gevormd door de tetraëdrische SnJ<sub>4</sub> moleculen.

M.b.v. electronendiffractie is de tetraëdrische structuur, welke voor de vluchtige Ge-verbindingen verwacht kon worden, bevestigd voor GeF<sub>4</sub>, GeCl<sub>4</sub>, GeBr<sub>4</sub>, GeJ<sub>4</sub>, GeH<sub>3</sub>Cl en GeB<sub>3</sub>Br (ook uit microgolfspectrum) en Ge(Me)<sub>4</sub>. De Ge-Ge afstand in Ge<sub>2</sub>H<sub>8</sub> en Ge<sub>3</sub>H<sub>8</sub> is met electronendiffractie bepaald op 2.41 Å (in het element 2.44 Å).

Merkwaardig is de kristalstructuur van het nitride. Dit heeft de phenakietstructuur (Be<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>) die bestaat uit een stapeling van O-tetraëders, beurtelings gevuld met Be en Si. In het nitride neemt Ge de plaatsen in van Be en Si, en N de plaats van O; de puntliggingen wijken iets af van de ideale structuur. Zn<sub>2</sub>GeO<sub>4</sub> en Be<sub>2</sub>GeO<sub>4</sub> blijken eveneens de phenakietstructuur te bezitten.

Volkomen isomorf met de Si-verbindingen zijn ook de germaniumfluoriden. Cs<sub>2</sub>GeF<sub>6</sub> heeft dus dezelfde structuur als Cs<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub> en wel die van K<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>; octaëdrisch door F omringde Ge-atomen, afwisselend met de forse Cs-atomen.

K<sub>2</sub><sup>-</sup>, Rb<sub>2</sub><sup>-</sup> en (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>GeF<sub>6</sub> hebben een andere structuur, die op de hexagonale modificatie van (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub> lijkt. F vormt weer octaëders om Ge, die (hexagonaal) zo gestapeld zijn dat elk kation door negen vrijwel aequidistante F atomen benevens nog drie op grotere afstand is omgeven.

Het isomorfe paar BaGeF<sub>6</sub> en BaSiF<sub>6</sub> vertoont een nieuw structuurtype. Ba-ionen en bijna reguliere GeF<sub>6</sub>-octaëders zijn hier op CsCl-achtige wijze verenigd tot een rhombische structuur. Elk Ba-ion heeft 12 F op bijna gelijke afstand om zich heen afkomstig van acht naburige anionen-groepen.

Het Cs<sub>2</sub>GeCl<sub>6</sub> heeft de K<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> structuur. De bereiding van deze verbinding, nadat men gemeend-

had dat van Ge geen chlorozuur gevormd kon worden, is een simpel maar sprekend voorbeeld van de invloed van de fysische chemie op de preparatieve praktijk. Langs eenvoudige, electrostatische weg kon men namelijk berekenen, dat bij het Ge-ion de octaëdrische omhulling met Cl-ionen nog zou kunnen bestaan, bij Si niet meer. De volgende stap was, dat men naging, of het ion GeCl<sub>6</sub><sup>2-</sup> in oplossing voorkomt. Ondanks de geringe oplosbaarheid van GeCl<sub>4</sub> in 12 N HCl laat een electrolytische transportproef zien, dat het opgeloste Ge zich naar de anode begeeft, dus in een negatief ion voorkomt. Het lukt echter niet, evenals bij Sn een — eventueel gehydrateerd — zuur te isoleren. Overgaan op een gemengd oplosmiddel doet, als boven beschreven, de gezochte verbinding gemakkelijk ontstaan.

## § 10. Inleiding.

In de nu volgende §§ zal iets verteld worden over de resultaten van onderzoekingen over het electrisch gedrag van het element. Het accent zal hierbij liggen op de praktische toepassingen, opmerkingen over fundamentele kwesties<sup>3)</sup> zullen beperkt worden.

Het onderzoek vond zijn oorsprong, gelijk reeds opgemerkt, in de behoeften van de radartechniek. De successen, hier geboekt bij gebruik van Si-kristallen, leidden als vanzelf tot de studie van het germanium. In verscheidene opzichten bleek dit een beter proefobject, terwijl naast het experimentele werk de theorie niet vergeten werd. Een grote uitbreiding van het inzicht in halfgeleiders is hiervan het gevolg geweest. Een eerste oorzaak is, dat hier een eenvoudig materiaal is onderzocht, dat vergeleken bij andere halfgeleiders reproduceerbaar en langs een overzichtelijke weg bereid kan worden. Dat het germanium zich als een (zij het hard en bros) metaal laat bewerken is hieraan niet vreemd.

Een tweede belangrijke factor is de introductie van de tijd in de te meten variabelen, mogelijk gemaakt door de in § 14 te bespreken verschijnselen. Tot nu toe werd de kennis omtrent halfgeleiderprocessen slechts verkregen via metingen in stationnaire toestand. De nieuwe mogelijkheid is dus een belangrijke verrijking van de experimentele methodiek.

Naast deze winst voor theorie en experimenteel onderzoek resulteren belangrijke praktische toepassingen uit dit werk. De kristaldiode heeft zich reeds een plaats veroverd. De merkwaardige transistor, waarin de halfgeleider een energieversterking bewerkstelligt kan potentiëel in vele gevallen de vacuumtriode vervangen. Ook photo-electrische toepassingen zijn ontwikkeld. Vele mogelijkheden liggen hier nog open en men spreekt reeds van „transistor electronics” in tegenstelling tot de electronica waar de vacuumbuis de hoofdrol speelt.

Deze ontwikkeling levert het zoveelste voorbeeld van het belang van fundamenteel onderzoek. De diepgaande ontginning van een vruchtbaar lijkend gebied heeft ook hier een rijke oogst geleverd. Van de zeer vele werkers op dit gebied willen we hier slechts noemen *Shockley* (Bell Telephone Lab.) en *Lark Horowitz* (Purdue Univ.) als leiders van belangrijke werkgroepen en *Bardeen* en *Brattain* als uitvinders van de transistor.

## § 11. De bereiding van zuiver germanium.

Voor de studie van de fysische eigenschappen van een metaal is essentieel, dat het metaal zo zuiver

mogelijk verkregen wordt. Bij de toepassing van het Ge voor electrotechnische doeleinden vraagt ook de fabricage van een reproduceerbaar product om een zo ver mogelijk gereinigd metaal.

Uitgaande van ruw  $\text{GeO}_2$  is de bereiding relatief eenvoudig. Door het oxyde op te lossen in zoutzuur en de oplossing in een chloorstroom te destilleren wordt  $\text{GeCl}_4$  verkregen, dat zo nodig gefractionneerd gedestilleerd wordt. Hydrolyse levert  $\text{GeO}_2$ , dat in metaal kan worden omgezet door reductie met kool of waterstof. Ook door verhitting van het nitride kan een zuiver metaal verkregen worden. De reductie van het tetrachloride met zinkdamp (met succes bij Si toegepast) leidt tot een zinkhoudend metaal, waaruit het zink dus weer moet worden verwijderd. Toegepast wordt de reductie met waterstof bij temperaturen van  $650\text{--}850^\circ\text{C}$ . Een gering verlies wordt hierbij geleden door verdamping van het  $\text{GeO}$ . Het poedervormige metaal, aldus verkregen, wordt omgesmolten in de vorm van kleine staafjes. Dit omsmelten is de meest kritische fase van het proces. Alle denkbare factoren: de warmtebehandeling, het kroesmateriaal, de wijze van stollen en de atmosfeer tijdens het smelten oefenen invloed uit op de eigenschappen van het product. Bij het stollen wordt nog een extra reiniging verkregen, de eerst gestolde delen van het staafje zijn het zuiverst, onzuiverheden concentreren zich in het laatst vastgeworden stukje. Het staafje wordt in geschikte stukjes gezaagd, die door weerstandsmeting op zuiverheid worden onderzocht. De weerstand neemt toe met de zuiverheid. Ter verkrijging van bepaalde eigenschappen worden aan het Ge bij het omsmelten opzettelijk verontreinigingen toegevoegd.

## § 12. De halfgeleiding.

Voor een bespreking van de halfgeleiding zij verwezen naar het verslag van een symposium van de Nederlandse Natuurkundige Vereniging<sup>4)</sup>. De geleiding door Si en Ge en de invloed van verontreinigingen hierop worden daar besproken door Verwey. Wij willen het volgende hier in herinnering brengen.

Het energiebanden model van een geleider<sup>5)</sup>. Bij een intrinsieke halfgeleider ligt de lege band relatief dicht boven een gevulde. Door thermische aanslag van de volle naar de lege band overgegangene electronen maken een geleiding mogelijk, die sterk met de temperatuur toeneemt. Deze bijdrage tot de geleidbaarheid is voor germanium van kamertemperatuur te verwaarlozen t.o.v. de bijdrage, afkomstig van verontreinigingen. Verontreinigingen geven gelocaliseerde energieniveaus in het kristal, met energieën liggend in de „verboden zone”. Verontreinigingen uit de derde en vijfde groep van het periodiek systeem bezetten roosterpunten in het Ge-kristal, hierbij kunnen verontreinigingen uit de vijfde groep een electron afstaan aan de lege band, aldus een negatieve ladingdrager voor stroomtransport beschikbaar stellend. Verontreinigingen uit de derde groep kunnen een electron opnemen uit de volle band en leggen dit dus vast. De hierdoor in de volle band ontstane lege plaats kan als een ladingdrager met positief teken beschreven worden. Bij kamertemperatuur zijn deze processen voor germanium praktisch volkomen voltrokken, bij temperatuursverhoging neemt het aantal ladingdragers hiervan afkomstig dus niet meer toe. De verontreiniging in overmaat bepaalt het geleidingstype. n-type, geleiding door electronen; p-type, gatengeleiding. Door toevoeging van bepaalde verontreinigingen aan zuiver Ge is dus een gewenst type geleider samen te stellen. In het vervolg bedoelen we met „germanium” het materiaal van het n-type.

Het is mogelijk gebleken op grond van quantitative uitwerking van deze gedachten het verloop van het geleidingsvermogen van germanium over een groot temperatuurtraject in uitstekende overeenstemming

met het experiment te beschrijven.

Experimenten met kernfysische hulpmiddelen<sup>6)</sup> onderstrepen nog eens de juistheid der ontwikkelde voorstellingen. Voegt men aan een smelt van zeer zuiver Ge een zeer kleine hoeveelheid radioactief antimoon toe, dan kan men aan het verkregen staafje allereerst vaststellen, dat het een n-type geworden is. Van plaats tot plaats meet men de concentratie van het antimoon (aan de straling) en het hierdoor veroorzaakte geleidingsvermogen; de volmaakte correlatie bevestigt de theorie en staat zelfs toe na te gaan, dat inderdaad één Sb-atoom één electron bijdraagt. Ook het concentratie-effect bij het stollen wordt door deze proeven duidelijk aangetoond.

Dat de verontreinigingen inderdaad de Ge-plaatsen in het rooster bezetten, toont men aan door hen ter plaatse te creëren. Het zuiver Ge laat men reageren met thermische neutronen. Deze zijn niet in staat een germanium-atoom uit zijn plaats los te breken, wat snelle deeltjes wel kunnen. Uit kernfysische gegevens voorspelt men welke kernen er gevormd zullen worden en in welk aantal. Er ontstaan n- en p-verontreinigingstypen, waarbij het p-type echter in overmaat ontstaat. Het geleidingsvermogen van een p-type wordt dus verhoogd, dat van een n-type wordt tot de waarde van het zuivere metaal verlaagd, waarna bij verdere bestraling het materiaal een p-type wordt en het geleidingsvermogen gaat stijgen.

Beschieting met snelle deeltjes doet in het Ge in hoofdzaak een aantal roosterfouten ontstaan. Deze geven aanleiding tot p-type geleiding, zodat ook hier de overgang van n- naar p-type bewerkstelligd kan worden. Deze storingen zijn bij lage temperatuur niet met het rooster in evenwicht, temperen bij verhoogde temperatuur herstelt daarom de oorspronkelijke toestand. Dit komt overeen met een warmtebehandeling: verhitting van een n-type op ca.  $900^\circ\text{C}$  en afschrikken levert een p-type dat door temperen bij  $400^\circ\text{C}$  weer een n-type wordt.

## § 13. De gelijkrichting.

Gelijkrichting van wisselstroom geschiedt door een schakelelement dat stromen in de ene richting (voorwaartse richting) wel, in de andere (sperrichting) niet doorlaat.

De in het begin van de radiotechniek voor gelijkrichting van h.f. stromen gebruikte kristallen werden al spoedig door de vacuumdioden vervangen. Deze voldoet volkomen aan de te stellen eisen. De onmogelijkheid van het gebruik van de klassieke vacuumbuizen in het gebied der zeer hoge frequenties geldt echter ook voor de diode. Voor detectie van deze trillingen moest men dus naar de kristallen teruggrijpen. Si en Ge bleken voor dit doel geschikt<sup>7)</sup>.

Essentiële voor de detectorwerking is de aard van het metaal-halfgeleider contact, dat hierbij wordt aangebracht. Aan de hand van het bandenmodel kan men laten zien, hoe op de contactplaats een potentiaalverdeling kan ontstaan, die de detecterende werking veroorzaakt. Met deze principiële verklaring is men echter niet in staat de waargenomen verschijnselen te beschrijven. De toestand van het oppervlak immers kan zeer belangrijk afwijken van de massa van het germanium. Oppervlaktebehandelingen hebben daarom grote invloed op het gelijkrichtende contact terwijl een elektrische behandeling, het voeren van geschikte stromen door het contact,



in de meeste gevallen wordt toegepast. De situatie aan het contact is dus verre van overzichtelijk.

Hoe de spanning aan het contact ingesteld moet worden hangt af van het gebruikte type halfgeleider. Een contact met een n-type kristal is in de sperrichting ingesteld als het metaal negatief is t.o.v. de geleider.

Naast de gelijkrichter voor zeer hoge frequenties heeft men door wijziging in de fabricage ook een gelijkrichter voor lagere frequenties weten te vervaardigen. Een bijzonderheid is hier de hoge tegen-spanning, d.i. de spanning waarbij de stroom in de sperrichting bij verdere spanningsverhoging sterk toeneemt, waarbij „doorslag” van het contact optreedt. Men heeft deze tot 200 V weten op te voeren.

De bouw van zo'n gelijkrichter is zeer eenvoudig. Een zijde van een germaniumschijfje is gesoldeerd op een metalen blokje, aan de andere zijde drukt een fijn metalen puntje, aan het einde van een zeer dunne, maar veerkrachtige draad (meest van wolfram of phosphorbrons) op het germaniumoppervlak. Is eenmaal de punt geplaatst en het contact door elektrische behandeling geformeerd, dan behoeft dit na enig gebruik niet weer verplaatst te worden, zoals bij de oude kristaldetectoren. Het geheel bevindt zich in een stevige omhulling en is zeer klein uitgevoerd, waardoor deze detector ook tegemoetkomt aan het streven naar steeds kleinere onderdelen (miniatur- buizen, printed circuits).

#### § 14. De draadtransistor.

Aan een klein germaniumblokje, afmeting bijv.  $10 \times 1 \times 1$  mm) wordt in de lengterichting een spanning gelegd (fig. 1).

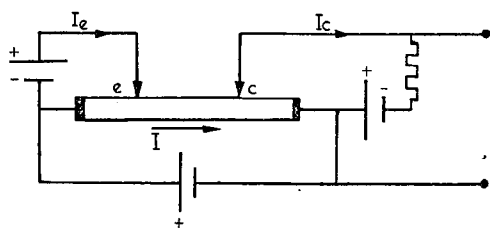


Fig. 1. De draadtransistor.

Op een zijde worden m.b.v. een micromanipulator twee puntcontacten geplaatst, zoals bij de gelijkrichter besproken; aan deze contacten kan gelijk- richting plaats vinden. De contacten worden op de geschikte potentiaal gebracht, zodat de electrode e (emitter) in de voorwaartsrichting, de electrode c (collector) in de sperrichting ingesteld is. Op grond van de netwerktheorie zou men kunnen berekenen welk deel van een emittersignaal aan de collector afgenomen kan worden. Merkw aardigerwijze blijkt echter in verschillende opstellingen, dat het signaal groter kan zijn, dat dus versterking is opgetreden.

De oorzaak moet worden gezocht in het gedrag van de emitter. Deze ontleent de electronen welke in de metaaldraad de stroom dragen, niet aan de geleidingsband van het germanium, maar aan de daaronder gelegen, geheel gevulde valentieband. Daardoor ontstaan in de omgeving van de emitter gaten. De emitter, kan men zeggen, zuigt geen electronen uit het germanium, maar injecteert gaten in de halfgeleider. In het Ge zou zich dus een van de emitter uitgaande positieve ruimtelading gaan uitbreiden, welke door de stroom  $I$  naar de collector

wordt gedreven. Zo'n ruimtelading wordt echter direct geneutraliseerd door uit de electrode B binnengelopen electronen. Het aantal ladingdragers in de halfgeleider is dus vermeerderd, waardoor ook de geleidbaarheid is toegenomen. Dit nu is een heel bijzonder verschijnsel. In een normale geleider kan de concentratie aan electronen niet vergroot worden. Een poging daartoe zou neerkomen op het creëren van een ruimtelading, wat onmogelijk is. In het germanium levert de mogelijkheid van toevoeging van ladingdragers met tegengesteld teken gelegenheid tot het optreden van gebieden met grotere geleidbaarheid. De collectorstroom zal natuurlijk onder invloed van de vermeerderde geleidbaarheid toenemen. Men ziet nu duidelijk de mogelijkheid van beïnvloeding van de collector- door de emitterstroom: wisselingen in  $I_e$  worden gevolgd door  $I_c$  via het geschetste mechanisme. Men stuurt  $I_c$  met  $I_e$  zoals men in een triode de anodestroom stuurt met de roosterspanning.

De geïnjecteerde gaten zullen zich met de electronen kunnen verenigen of anders, de electronen zullen de ontstane onbezette toestanden in de valentieband kunnen innemen. De gaten hebben dus een bepaalde (gemiddelde) levensduur; vër van de emitter zal men geen gaten meer aantreffen. Het is dus zaak de collector dicht bij de emitter te plaatsen.

Met opstellingen als deze zijn tal van instructieve metingen mogelijk. Men kan bijv. de tijd meten, die de gatenstroom uit de emitter nodig heeft om de collector te bereiken. De plotselinge vermeerdering van de collectorstroom bij aankomst van de gaten is op een oscillograaf direct af te lezen. Tal van gegevens zijn zo verzameld.

#### § 15. De type-A-transistor.

Dit is de praktische uitvoering van de transistor. Aan deze opstelling werd het versterkingsverschijnsel het eerst geconstateerd. Het mechanisme hiervan werd opgehelderd aan de hand van de besproken draadtransistor. Voor deze transistor heeft men een redelijk goed inzicht in de verschijnselen. Het blijkt echter, dat dit inzicht niet direct kan worden overgebracht op de type-A-transistor. Oppervlak- processen hebben hier vooral aan de collectorpunt de overhand op de verschijnselen in de massa van het germanium, zoals die aan de draadtransistor zijn bestudeerd.

De praktische uitvoering van de type-A-transistor wordt vrij goed weergegeven door het schema van fig. 2.

Een schijfje germanium is bevestigd op een

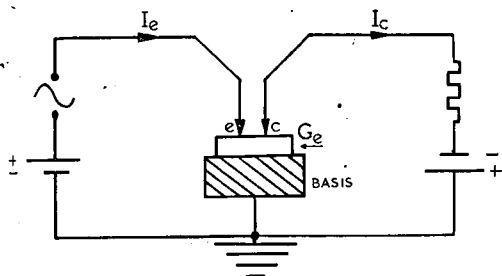


Fig. 2. De type-A-transistor.

metalen blokje, de basis. Op het andere oppervlak zijn, dicht bij elkaar, de puntcontacten van emitter en collector geplaatst, waaraan geschikt gekozen spanningen worden gelegd. Zijn emitter en collector ver- uit elkander geplaatst, dan beïnvloeden hun

stromen, naar de basis gericht, elkaar niet. Als de elektroden dicht bij elkaar geplaatst zijn bewegen de door de emitter geïnjecteerde gaten naar de collector, aangetrokken door de sterk negatieve collectorpotentiaal. De in de vorige § beschreven verschijnselen kunnen dus optreden, de collectorstroom neemt toe en wel meer dan de emitterstroom bedraagt. Er treedt dus een stroomversterking op.

Ook voor het geval dat de stroomversterking  $= 1$  is, treedt een energieversterking op, want dezelfde stroom loopt dan in een kring met een hogere weerstand.

Electrisch wordt de situatie bij een bepaalde keuze van kringweerstand beschreven met 4 grootheden,  $I_e, V_e, I_c, V_c$ . Elk paar van deze grootheden bepaalt de andere twee; men pleegt de stromen als onafhankelijke veranderlijken te kiezen. Er zijn dus karakteristieken mogelijk, die het gedrag weergeven van de betrokken stromen en spanningen en juist als bij de triode berekeningen langs grafische weg mogelijk maken. De maximale energieversterking bedraagt ca. 100, bij toelaatbare vervorming, terwijl de hoogste bruikbare frequentie ca. 10 Mc is. Boven deze frequentie neemt de „output” snel af. De oorzaak hiervan is, dat de banen, welke door de gaten worden gevolgd op hun weg van emitter naar collector, niet alle even lang zijn, terwijl ook door thermische diffusie nog een zekere spreiding optreedt waardoor gelijktijdig geïnjecteerde gaten niet gelijktijdig bij de collector aankomen. Hierdoor treedt een sterke vervorming op. Boven de vermelde frequentie neemt bovendien de output snel af. Men kan trachten de stroombanen meer gelijk te maken door het stroomprofiel a.h.w. samen te knijpen. Dit gebeurt onder invloed van een magnetisch veld (Suhl effect). Op deze wijze heeft men een versterker geconstrueerd voor gebruik bij 23 Mc<sup>8)</sup>.

De absolute waarde van de door de transistor geleverde energie is gering en bedraagt slechts iets minder dan 10 milliwatt. Dit beperkt het gebruik uiteraard aanzienlijk. De ruiswaarden zijn voor de transistor minder gunstig dan voor de vacuumbuis. Voor overbelasting is hij zeer gevoelig. Een ander nadeel is de temperatuurinvloed; slechts in een beperkt temperatuur interval is de transistor bruikbaar, na verwarming herstelt de eerste toestand zich bij afkoeling niet volledig.

Met de reserve, die bij een zo korte ontwikkeling past, kan men wel zeggen, dat de transistor in kwaliteit bij de vacuumbuis achter staat. Voor ja-neegebruik als relais is dit echter geen bezwaar.

Hiertegenover staan echter belangrijke voordelen. Als eerste voordeel kan het ontbreken van een gloeikathode genoemd worden, dit verzekert de transistor in principe een lange levensduur. Tevens vervalt het stroomverbruik voor de gloeikathode, wat vooral voor apparaten met veel buizen van belang is. Plezierig is ook het ontbreken van een opwarmtijd. Verder is het mogelijk de transistor mechanisch zeer stevig te maken. De fijne puntcontacten met bijbehorende draadjes zijn de kwetsbaarste onderdelen, deze worden vastgelegd door de gehele transistor te vullen met een wassoort die tevens binnendringen van vocht voorkomt. Deze eigenschap vormt dus met de lange levensduur een uiterst gunstige combinatie. Regelapparaturen voor fabrieksgebruik kunnen daarom een belangrijk toepassingsgebied voor de transistors vormen.

Zover is het echter nog niet. Het zal niemand

verbazen, dat de heden ten dage verkrijgbare transistor al deze potentiële mogelijkheden in werkelijkheid nog niet benadert. De spreiding in eigenschappen is groot, zodat iedere transistor eerst voorzichtig moet worden doorgemeten. Ook de levensduur is nog verre van ideaal. Reeds thans echter valt een merkbare vooruitgang te constateren. Indien de ontwikkeling in het zelfde tempo doorgaat zullen de kinderziekten spoedig overwonnen zijn.

## § 16. Andere vormen.

Naast de type-A-transistor staat een andere uitvoering, de coaxiale transistor fig. 3. De basis is hier

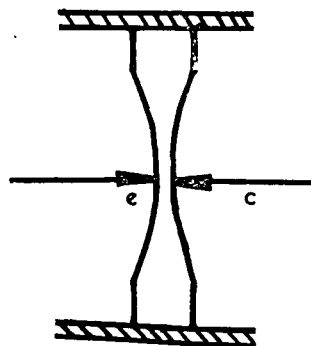


Fig. 3. De coaxiale transistor.

het metalen hulsje, waarin het dunne Ge plaatje is bevestigd. Emitter en collector staan tegenover elkaar. De afstand tussen de elektroden bedraagt enige duizendsten cm. Dit is bereikt door het metaal tot deze dikte af te slijpen.

Laat men in de coaxiale transistor de emitter-electrode weg en bestraalt men de beschikbaar gekomen plaats met licht, dan neemt men een foto-effect waar. Het licht doet op emitterplaats een gat plus geleidingselectron ontstaan. Het gat komt dus in de plaats van een door de emitter geïnjecteerd gat, het electron behoeft niet uit de basis-electrode te worden aangevoerd, maar ontstaat te zelfder tijd. Hetzelfde mechanisme als boven leidt tot vergroting van de collectorstroom. Het licht is alleen effectief als het in de onmiddellijke nabijheid van de collector op het germanium valt. Men kan dus ook de collector-punt direct bestralen. De opstelling, afgeleid van de coaxiale transistor, laat echter toe dat de collector-punt stevig beschermd wordt. De phototransistor, dus a.h.w. een combinatie van photocel en versterkerbuis lijkt in photo-relais schakelingen een uitgebreide toepassing te kunnen vinden.

Er is iets bekend geworden over de *fieldistor*, een transistor met hoge ingangsimpedantie en over een kristaltetrode.

Onbesproken, maar niet onvermeld willen wij de verschijnselen laten, die in het germanium optreden aan de grenzen van de p- en n-type gebieden. De in beide delen verschillende verdeling der bezette elektronentoestanden geeft aanleiding tot gelijkricht- en injectieverschijnselen, analoog aan de boven besprokene. Deze p-n-overgangsgebieden spelen in talrijke halfgeleiders een rol, maar kunnen in het germanium bijzonder goed bestudeerd worden.

Dit is wéér te danken aan de (relatieve) hanteerbaarheid van het germanium. Een eenkristal met een goed gedefiniëerde p-n grens vervaardigt men<sup>9)</sup> door een kristal zo snel uit de smelt te trekken, dat de vloeistoppervlakte ook de grens vast-vloeibaar is.



Voegt men op een zeker ogenblik aan de smelt een element toe waardoor het type omslaat, en vindt de kristalgroei daarna voortgang, dan verkrijgt men één scherpe p-n grens in één eenkristal, een welhaast ideaal proefobject<sup>10)</sup>.

Een gelijkrichter en een photocel, uit een dergelijk kristal vervaardigd, zijn beschreven<sup>11)</sup>. Ook p-n transistors zijn vervaardigd<sup>12)</sup>.

- 1) Naar de volgende overzichtartikelen wordt voor literatuur verwezen: Gmelin's Handbuch der Anorganischen Chemie Systemnr. 45, 8e Aufl. (1931); Schwarz, R., Angew. Chem. 48, 219 (1935); id., Die Chemie 55, 43 (1942); Einecke, E., Chem. Ztg. 61, 989—1011 (1937); Tchakirian, A., Ann. 12, 415 (1939); Robinson, S. R., Ann. Repts. Chem. Soc. 41, 108 (1944).
- 2) Duchesne, J., Trans. Faraday Soc. 46, 187 (1950).
- 3) Zie hiervoor: Shockley, W., Electrons and holes in semiconductors, D. v. Nostrand, New York 1950.
- 4) Ned. Tijdschr. Natuurk. 14, 194 (1948).
- 5) Schuit, G. C. A., Chem. Weekblad 47, 601 (1951).
- 6) Lark Horowitz, K., Semiconducting materials, Butterworth, London 1951, blz. 47—78.

- 7) Torrey, H. C., Whitmer, C. A., Crystal rectifiers M.I.T., Rad. Lab. series no. 15. Mc Graw Hill 1948.
- 8) Brown, C. B., Electronics 23, no. 7, blz. 81 (1950).
- 9) Teal, G. K., Sparks, M., Buehler, E., Phys. Rev. 81, 637 (1951).
- 10) Goucher, F. G., Pearson, G. L., Sparks, M., Teal, G. K., Shockley, W., Phys. Rev. 81, 673 (1951).
- 11) Pietenpol, W. J., Phys. Rev. 82, 121 (1951).
- 12) Shockley, W., Sparks, M., Teal, G. K., Phys. Rev. 83, 151 (1951); Wallace R. L., Pietenpol, W. J., Proc. I.R.E. 39, 753 (1951).
- 13) Volledig overzicht: Johnson, O. H., Chem. Revs. 48, 259 (1951), ons te laat bekend.

## Laboratoriummededelingen

# Een gasanalysegang volgens een gewijzigde Hempel-methode (met de explosiepipet)

door J. H. Förch.

545.73

Er wordt bij deze gewijzigde Hempel-analyse enige malen van een nieuw gedeelte van het monster uitgegaan, waarbij met ieder volgend deel de voorgaande componenten gezamenlijk met de eerstvolgende worden uitgewassen. De fouten van het „ademen” der pipetten worden door de nu verkregen verschilanalyse geëlimineerd.

De analysesduur kan met deze methode voor zeven componenten tot ca. 20 min worden gereduceerd, terwijl de nauwkeurigheid zeker gelijk is aan de Orsat- of Bunte-methode.

De analyse volgens Hempel, van de drie bekende gasanalysemethoden de oudste, werd nog steeds aan onze laboratoria voor bedrijfscontrole gebruikt, daar zij snellere resultaten geeft dan de Orsat-analyse en minder routine en chemicaliën vraagt dan de Bunte-methode.

Was voor interne vergelijkingscontrole deze methode alleszins voldoende, de laatste tijd kwam bij uitwisseling van gasmonsters met andere bedrijven naar voren, dat de systematische fouten, welke ook de Orsat-analyse aankleven, bij de Hempel-methode sterker geprononceerd zijn. Deze fouten, welke te hoge zuurstof- en aanzienlijk te hoge stikstofcijfers geven bij de Hempel-analyse (ca. 0.5 % resp. 1.5 à 2 %) en welke door de Orsat-analyse, ook al tracht men dit te verhinderen, in dezelfde richting liggen doch minder uitgesproken (ca. 0.2 resp. 1 %, afhankelijk van de uitvoering van de pipetten), bleek te worden veroorzaakt door uitwisseling van lucht tegen gasbestanddelen, via de wasvloeistoffen in de pipetten.

Dat de afwijkingen sterker naar voren komen bij de Hempel-methode ligt voor de hand, daar hier de hele pipet wordt geschud en dus de buitenbol met lucht wordt verzadigd, de binnenbol met gas.

Haalt men daarna het gas in de buret terug, dan mengt zich de inhoud van deze twee bollen, met het gevolg dat gasuitwisseling optreedt.

Hetzelfde heeft bij de Orsat-analyse plaats, doch hierbij treedt geen verzadiging op, althans niet van de buitenbol.

Door de explosie bleek, in tegenstelling met hetgeen algemeen wordt aangenomen, t.o.v. partiële verbranding over CuO geen meetbare afwijking, te

worden veroorzaakt, wanneer men:

- 1e. de explosie met een luchtmengsel uitvoert,
- 2e. pipetten gebruikt met centrale vonk<sup>1)</sup>,
- 3e. de vereiste capillairecorrectie in rekening brengt.

Voor de opgave gesteld een meer juiste methode te kiezen, hebben wij dit eerst met de Hempel-analyse trachten te bereiken door deze zodanig te wijzigen, dat met behoud van de voordelen een geheel exacte analyse werd verkregen.

Hierin zijn wij naar onze mening volledig geslaagd, zodat deze gewijzigde methode thans voor normaal stadsgas, watergas, koolgas enz. wat snelheid, nauwkeurigheid en eenvoud betreft, de voorkeur verdient boven die van Bunte en Orsat.

Het verschil met de oude analysegang bestaat hierin, dat de fout van het „ademen” van de pipetten geëlimineerd wordt door telkens van een nieuwe buretvulling van hetzelfde monster uit te gaan, waarbij met iedere volgende vulling de voorgaande componenten gezamenlijk met de eerstvolgende worden uitgewassen.

Op deze wijze wordt tevens bereikt dat:

- 1e. Een eventuele fout, in het begin gemaakt, niet meer in de gehele analyse doorwerkt.
- 2e. Het thans mogelijk is een enkele component te bepalen zonder eerst de gehele voorgaande analyse te kennen, terwijl, door
- 3e. de gehele analysegang over twee analisten te verdelen, de volledige samenstelling van zeven

Men vult de meetbuis met 100 cm<sup>3</sup> gas, waarvan de druk gelijk is aan die van de buitenlucht. Deze druk wordt verkregen door iets meer dan 100 cm<sup>3</sup> gas in de buis te voeren en dit door omhoog brengen van de niveaubuis samen te persen tot een volume kleiner dan 100 cm<sup>3</sup>. Door nu de verbindingsslang tussen meetbuis en niveaubuis dicht te knijpen en zoveel water terug te laten lopen, totdat de nulstand bereikt is, brengt men het volume op 100 cm<sup>3</sup>. De overdruk laat men af, door de kraan van de meetbuis even te openen en te sluiten — om daarna de kraan nog eenmaal snel rond te draaien. Nadat het gas in de meetbuis is gebracht, moet men 1 minuut wachten voordat men het volume op 100 cm<sup>3</sup> terugbrengt. Na elke absorptie wordt, voordat men de volumevermindering afleest, 1 minuut gewacht. De temperatuur in het lokaal moet constant blijven. Men gebruikte steeds capillairslangtjes aan de pipetten, welke elke maand moeten worden vernieuwd. Men mag nooit de meetbuis met de handen aanpakken. Voor het aansluiten van de pipetten aan de meetbuis knijpt men de capillairslangtje leeg, zodat geen lucht kan worden meegezogen. Ook voor het afkoppelen van de pipet moet men steeds een nieuw monster gas van 100 cm<sup>3</sup>. Voor de bepaling van CO<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, CnHm en die van CO + CH<sub>4</sub> + H<sub>2</sub> + N<sub>2</sub>, neemt men steeds een nieuw monster gas van 100 cm<sup>3</sup>.

|    | Gas                              | Samenstelling absorptievloei-stof                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                       | Verversing absorptievloei-stof bij 3 à 4 analyses p. dag                                                                                             | Tijd van behandeling en berekening                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                    | Nawassen met |
|----|----------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------|
| 1. | CO <sub>2</sub>                  | 250 g KOH oplossen in 800 cm <sup>3</sup> water                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                         | 1 × per maand                                                                                                                                        | 15 seconden schudden<br>De volumevermindering is het CO <sub>2</sub> -gehalte, bijv. $\frac{100.0}{95.9}$                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                             |              |
| 2. | O <sub>2</sub>                   | Pyrogallol-kali: 1 vol. van een opl. van 160 g pyrogallol in 800 cm <sup>3</sup> water wordt in de pipet gemengd met 3 vol. KOH-opl., die 250 g KOH in 800 cm <sup>3</sup> water bevat.                                                                                                                                                                                                                                                                 | 1 × per maand                                                                                                                                        | Tot bruine kleur niet meer tegen de glaswand verschijnt. Pyrogallol absorbeert CO <sub>2</sub> + O <sub>2</sub> . De aflezing dus verminderen met het gevonden CO <sub>2</sub> -gehalte, bijv. $\frac{100.0}{95.8}$                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                   |              |
| 3. | CnHm                             | Rokend zwavelzuur met 25 % vrij SO <sub>3</sub>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                         | 1 × per maand                                                                                                                                        | $\frac{4.2}{4.2 - 4.1} = 0.1\% \text{ O}_2$<br>3 × heen en weer van buret in pipet, daartussen schudden. Totale tijd 4 minuten. Nawassen met pyrogallol. CO <sub>2</sub> + O <sub>2</sub> + de witte nevels worden in de pyrogallol geabsorbeerd. CO <sub>2</sub> + O <sub>2</sub> zijn bekend, de rest is dus CnHm, bijv. $\frac{100.0}{93.3}$                                                                                                                                                                                                                                                                       | Pyrogallol   |
| 4. | CO                               | 75 g koperchloruur + 115 g ammoniumchloride oplossen in 450 cm <sup>3</sup> gedest. water + 350 cm <sup>3</sup> ammoniak 25 %. Oplossing in voorraadsfles bewaren met wat blanke koperspiralen. Ook in de pipetten koper-spiralen. 2 à 3 pipetten vullen.<br>Joodpentoxyde-oplossing: 140 g J <sub>2</sub> O <sub>5</sub> gesuspenderd in 1 l rokend zwavelzuur met 10 % vrij SO <sub>3</sub> . Gedurende enige dagen af en toe zeer krachtig schudden. | De pipet na 4 dagen ver-wisselen, daarna uitkoken tot ± 2/3 van het oorspronkelijke volume over is. Aanvullen met ammoniak 25 %<br>1 × per 3 maanden | $\frac{6.7}{26.1 - 6.7} = 2.5\% \text{ CnHm}$<br>In de koperchloruur-pipet 15 sec schudden. Daarna tweemaal krachtig in de J <sub>2</sub> O <sub>5</sub> -pipet invoeren, niet schudden, 2 minuten laten staan. Nawassen met pyrogallol. Aflezing verminderen met het CO <sub>2</sub> + O <sub>2</sub> + CnHm-gehalte. De gasrest wordt nu bewaard voor de bepaling van het CH <sub>4</sub> - en H <sub>2</sub> -gehalte, bijv. $\frac{100.0}{73.9}$                                                                                                                                                                  | Pyrogallol   |
|    | CH <sub>4</sub> + H <sub>2</sub> | Explosiepijpet                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                          | Kwik 1 × per 3 maanden schoonmaken (filtreren).                                                                                                      | 15 cm <sup>3</sup> (bij watergas 20 cm <sup>3</sup> ) van bovengenoemde gasrest afmeten. Hierbij telt men 0.5 cm <sup>3</sup> voor de inhoud van de capillair. Deze 15.5 cm <sup>3</sup> aanvullen met lucht tot bijna 100 cm <sup>3</sup> . Aflezing bijv. 96.8 cm <sup>3</sup> . Nu brengt men het gas-luchtmengsel in de explosiepijpet. Even schudden. 1 minuut laten staan. Exploderen en 3 min laten afkoelen. Terugleiden in buret tot het op het kwik staande water even boven de kraan van de explosiepijpet staat. Aflezing bijv. 74.2 Vervolgens in de KOH-pipet 15 seconden schudden. Aflezing bijv. 71.3 |              |
|    | N <sub>2</sub>                   | Rest                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                    |                                                                                                                                                      |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                       |              |

*Berekening factor.*  
Bij de oorspronkelijke 100 cm<sup>3</sup> gas telt men nog 0.5 cm<sup>3</sup> voor de inhoud van de capillair.  
100 cm<sup>3</sup> gas + 0.5 cm<sup>3</sup> = 100.5  
Vol.vermindering voor de CO-bep.  $\frac{100.5}{26.1}$   
Hiervan 15 cm<sup>3</sup> + 0.5 cm<sup>3</sup> voor de capillair + 15.5 cm<sup>3</sup>.  
 $74.4 : 15.5 = 4.80$  is dus de factor.  
*Berekening H<sub>2</sub>-gehalte.*  
96.8 cm<sup>3</sup> gas + lucht.  
74.2 cm<sup>3</sup> na explosie.  
22.6 cm<sup>3</sup> contractie. Hiervan komt echter 2 × 2.9 cm<sup>3</sup> op rekening van het (1 vol. CH<sub>4</sub> + 2 vol. O<sub>2</sub> → 1 vol. CO<sub>2</sub>).  
5.8  
 $16.8 \text{ cm}^3 = \text{vol.vermindering voor de H}_2$ . Dit volume vermenigvuldigen met 2/3 (2 vol. H<sub>2</sub> + 1 vol. O<sub>2</sub> → 2 H<sub>2</sub>O).

De als voorbeeld gegeven analyse is dus:

|                 |        |
|-----------------|--------|
| CO <sub>2</sub> | 4.1 %  |
| O <sub>2</sub>  | 0.1 %  |
| CnHm            | 2.5 %  |
| CO              | 19.4 % |
| CH <sub>4</sub> | 13.9 % |
| H <sub>2</sub>  | 53.8 % |
| N <sub>2</sub>  | 6.2 %  |

of acht componenten in 20 min met voor deze buretten maximaal bereikbare afleesnauwkeurigheid bekend kan zijn; een bekorting welke voor de bedrijfscontrole meestal van het hoogste belang is en die de normaal vereiste analyseduur tot op ca.  $\frac{1}{3}$  à  $\frac{1}{2}$  terugbrengt.

wat bij deze korte analyseduur geen afwijkingen veroorzaakt indien men slechts direct stralende warmte uitsluit.

Op blz. 146 is het voor deze methode geldende volledige analysevoorschrift gegeven.

<sup>1)</sup> Chem. Weekblad 47, 303 (1951).

## Handel en Economie

661.862.75 : 662.88

### Napalm.

Napalm is een aluminiumzeep, welke op grote schaal wordt toegepast om benzine te geleren voor het gebruik in brandbommen en vlammenwerpers. Al naar gelang het gebruik, bedraagt de toevoeging aan de benzine 4 tot 9 %.

De grootste producent van napalm is de Ferro Chemical Corp. in Cleveland, Ohio, met een capaciteit van ca. 6000 ton per jaar. De fabricage geschiedt geheel automatisch, waardoor men de kostprijs aanzienlijk heeft weten

te verlagen, nl. tot 40 ¢ per lb, wat overeenkomt met ongeveer f 3.40 per kg.

Voor de bereiding gaat men uit van een mengsel van naftenezuren, oliezuur en cocoszuur, welke met natronloog wordt verzeepd. Door toevoeging van een aluinoplossing vormen zich de aluminiumzeep, welke na droging in een continu werkende draaioven met bepaalde stoffen, bijv. zeer fijn verdeelde siliciumoxyden en naph-tol, worden gemengd en gemalen.

De verpakking vindt plaats in drums van 150 lb of in blikken van  $5\frac{1}{2}$  lb.

28 November 1951.

E. L. Krugers Dagneaux.

## Boekbesprekingen

675.04

*Heterocyclic Compounds*, Edited by Robert C. Elderfield, Columbia University. Volume I. Three-, four-, five-, and six-membered monocyclic compounds containing one O, N, and S atom 1950, 703 pp.,  $15 \times 22\frac{1}{2}$  cm, \$ 15.00. Volume II. Five- and six-membered polycyclic compounds containing one O or S atom. New York John Wiley & Sons, Inc., London, Chapman & Hall, Limited, 1951, 571 pp.,  $15 \times 22\frac{1}{2}$  cm, \$ 15.00.

Volgens het voorwoord zijn deze boekwerken bedoeld als het begin van een reeks boeken, die ieder een bepaald deel van de chemie der heterocyclische verbindingen zullen behandelen. Hierbij zullen in het bijzonder de chemische principes naar voren worden gebracht, daarentegen theoretische speculaties worden vermeden. Ook wordt niet getracht alle derivaten te behandelen of uitgebreide tabellen van fysische constanten te geven. De boeken zijn opgezet volgens het symposiumprincipe, zodat verschillende auteurs verschillende onderwerpen hebben bewerkt.

Het eerste deel behandelt in de vorm van monographieën o.a. aethyleen en trimethyleenoxyde, aethyleenimine, furan, thiopheen, pyrrool en derivaten, pyridinen en gehydrateerde pyridine.

Van het 2e deel zijn 360 van de 591 pagina's afkomstig van S. Wawzonek. In dit deel worden o.a. behandeld benzofuran, phthalide, dibenzofuran, thionaphtheen cumarin en isocumarin, chromonen, flavonen, chromanen, xanthonen, fluoranderivaten en thiochromanen.

De boeken zijn keurig uitgevoerd, zorgvuldig bevrijd van drukfouten en zeer ruim voorzien van uitgebreide structuurformules, wat bijzonder overzichtelijk is, maar het nadeel heeft, dat men in deze dure boeken per bladzijde soms weinig tekst vindt.

Wat betreft de inhoud kan het volgende gezegd worden: De bibliographie is zeer uitvoerig, tot kort voor de verschijningsdatum bijgewerkt en mij bekende literatuur op dit gebied vond ik ook steeds vermeld. Zo bevat het hoofdstuk aethyleenoxyde 304 literatuurverwijzingen, terwijl het kleine hoofdstuk aethyleenimine toch nog 70 citaten vermeldt.

Indien men op het gebied der heterocyclische verbin-

dingen werkt, zal men zeker van dit werk kennis moeten nemen en men zal er van de behandelde verbindingen volledig de bereidings- en vormingswijzen en de chemische eigenschappen vinden.

Toch lijdt het werk soms aan een zekere onevenwichtigheid. Zo zijn van de 70 blz., die over de monocyclische thiopheen derivaten moeten handelen, er 19 aan het bicyclisch ook N bevattende biotine gewijd, terwijl pyrrolidine verbindingen in  $\frac{1}{2}$  blz. afgehandeld worden zonder zelfs het proline te noemen.

Als leerboek der heterocyclische verbindingen kan het m.i. niet dienen. Doordat de theorie vrijwel overal meer of minder is geweerd, ontbreekt dikwijls de samenhang vooral tussen de verschillende hoofdstukken.

Waarschijnlijk is dit werk op zeer efficiënte manier opgebouwd met behulp van kaartregisters en misschien wel mechanische sortering, maar de vertering van het materiaal ontbreekt. Bij het lezen krijgt men steeds de indruk, dat men de kaarten van een kartotheek achtereenvolgens doorleest en men mist de geest, die alles tot één geheel weet samen te voegen. Dat er geen auteursregister aan toegevoegd is, valt eveneens te betreuren, zo ook het feit, dat niet in het onderwerpregister zijn opgenomen bijv. de natuurlijk voorkomende xanthonen, flavonen enz., die in tabellarische vorm, voorzien van talrijke literatuurcitaten betreffende voorkomen en synthese, worden behandeld.

Er is echter weinig andere literatuur op het gebied der heterocyclische verbindingen, welke dan nog grotendeels verouderd is. Het is daarom zeker toe te juichen, dat dit werk, zij het binnen zich zelf opgelegde beperkingen, deze leemte tracht aan te vullen.

J. van Alphen.

\* \* \*

547.918

*The plant glycosides* by R. J. McIlroy, Professor of chemistry, University College, Ibadan, Nigeria, West Africa. Edward Arnold & Co., London, 1950, 138 blz.,  $14 \times 22$  cm, prijs geb. 18 sh. net.

Hoewel er in de laatste decennia veel gewerkt is over de structuur van de glycosiden, bestaat er over deze

groep van stoffen geen moderne samenvatting, daar de laatste monographiën (J. J. L. van Rijn und H. Dieterle, Die Glycoside en E. F. en K. F. Armstrong, The glycosides) in 1931 verschenen. Het werkje van McIlroy mag echter niet als een monographie beschouwd worden; het is een kort overzicht, dat de schrijver voor eigen gebruik vervaardigde. De minder belangrijke glycosiden zijn dan ook slechts in tabellenvorm besproken. Voor een eerste oriëntering is het boekje zeer geschikt, daar er zeer veel literatuur in vermeld wordt. Het boekje wordt besloten met een overzicht van de analytische methodes, dat wij gaarne wat uitvoeriger gezien hadden. Hetzelfde kan gezegd worden van hoofdstuk II, waar het isoleren van de glycosiden besproken wordt. Het boek geeft tenslotte nog een aanvullend hoofdstuk, waarin recente vorderingen op dit gebied besproken worden.

O. F. Uffellie.

\* \* \*

615.9:616-099

H. Fühner, Medizinische Toxikologie, Lehrbuch für Ärzte, Apotheker und Chemiker, dritte Auflage. Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1951, XII + 251 pp., geb. DM. 21.60.

Het bekende handboek van Fühner werd na diens overlijden opnieuw bewerkt door Wirth en Hecht. Door hen werd de inhoud van deze derde druk op de hoogte gebracht van de moderne stand van de wetenschap op dit gebied.

Speciale aandacht wordt bovendien geschonken aan de in de industrie toegepaste, voor het levende organisme schadelijke stoffen, waarbij speciaal het vergiftigingsbeeld uitvoerig wordt beschreven.

Na een algemene inleiding over het begrip toxicologie worden de anorganische, organische, waaronder de synthetische, plantaardige en dierlijke vergiften besproken. Ondanks het feit, dat een geheel nieuwe bewerking van het boek is gegeven, zijn de auteurs er in geslaagd de omvang van het boekwerk dezelfde te houden.

De uitvoering is uitstekend.

Het geheel kan een goed afgerond overzicht van het gebied der medische toxicologie genoemd worden en is door de overzichtelijke indeling en prettige schrijfrant ook voor de leek op dit gebied, bijvoorbeeld de jurist, een belangrijke bron van informatie.

J. A. Klaassen.

\* \* \*

675.04

L. Meunier et C. Vaney, La tannerie, Etude, préparation et essai des matières premières. Theorie et pratique des différentes méthodes actuelles de tannage. Examen des produits fabriqués. Tome I, troisième édition. Paris Gauthier-Villars, 1951, 17 x 25 cm, 12 + 908 pp., 138 fig., 2000 frs. (Port en sus 60 frs.) (\$ 6.18).

Het eerste hoofdstuk van dit lijvig studieboek omvat een gecomprimeerd maar veelzijdig overzicht van het chemisch karakter van de grondstoffen der looierij, inclusief een overzicht over optredende fermenteringsverschijnselen.

Hoofdstuk twee is gewijd aan alles wat over huiden te zeggen valt en het daarop volgende hoofdstuk behandelt het voorbehandelen der huiden voor het looiproces. Daarna volgt een overzicht over de looistoffen, met name de natuurlijke, gevolgd door de verschillende methodes om de kwalitatieve looikracht te bepalen en te doseren en aangevuld door een ruime behandeling der synthetische organische looistoffen.

Deze drie hoofdstukken vullen de helft van het studieboek en zijn met grote vakkennis samengesteld.

De nieuwste gegevens uit de vakliteratuur vindt men verwerkt. Uitvoerig wordt ook het z.g. anorganische looiproces besproken, misschien was iets meer aandacht

voor het looien met ijzerzouten op zijn plaats geweest na kennisneming van wat op dit gebied door Duitsland bereikt was. Overzichten over het gebruik van oliën en vetten bij of na het looiproces, over enkele bijzondere looiprocessen en over het verven besluiten het boek. Dat hierbij geen aandacht besteed is aan het zeemlederlooiproces is te betreuren, omdat daarbij interessante problemen opduiken.

Dat het verven en de daarbij behorende afwerking een beperkte behandeling onderging, is wellicht te wijten aan de ingrijpende veranderingen, die op dit ogenblik nog geen definitieve conclusie toelaten. Deze opmerkingen zijn echter slechts als wensen te beschouwen en niet als critiek, omdat het geheel beschouwd moet worden als een zeer geslaagd studiewerk.

L. A. van Bergen.

\* \* \*

639.27:29:639.38:639.4:6

D. K. Tressler and J. McW. Lemon, Marine products of commerce. Their acquisition, handling, biological aspects and the science and technology of their preparation and preservation,\*second edition. Reinhold Publishing Co., New York, 1951, 16 x 23 cm, XIII + 782 pp., ills., geb. \$ 18.—.

De eerste druk van dit werk verscheen ruim een kwart eeuw geleden, nl. in 1923. Sindsdien zijn geheel nieuwe industrieën ontstaan, zoals het winnen van broom en magnesium uit zeewater en de bereiding van geconcentreerde vitamine-paraferaten uit vislever-olie. Het zal dus wel geen verbazing wekken, dat voor deze nieuwe druk een algehele herziening van node bleek. Slechts twee hoofdstukken, nl. over sponzen en vislijm bleven practisch onveranderd. Verrassend is de vooruitgang op het gebied van het snel bevriezen van vis en visproducten, welke thans in koelwagens ook ver van de zee gelegen gebieden in verse toestand kunnen bereiken.

Niet minder opvallend is de ontwikkeling van de zee-wier-industrie. In 1923 werd zeewier in het Verre Oosten gebruikt als voedsel en als grondstof voor de agar-agar-bereiding, in Noorwegen en Japan voor het maken van jodium en kaliumcarbonaat en hier en daar nog als meststof en veevoeder. Tegenwoordig komt het bereiden van jodium en kalium-zouten uit zeewier practisch niet meer voor. Daarentegen zijn de organische bestanddelen (alginaten) dermate belangrijk geworden, dat een belangrijke industrie zich hierop baseert.

Wanneer wij dan nog vermelden, dat de parelvisserij aan de orde komt, het gebruik van koraal, het vervaardigen van cameeën, enz. enz. terwijl de hoofdschotel natuurlijk het beschrijven van de moderne visserij-methodes betreft, dan kan men zich enigmatische een begrip vormen van de enorme omvang van het behandelde gebied. Dank zij ook de medewerking van een veertiental experts zijn de schrijvers er echter in geslaagd een werkelijk magistraal overzicht te geven, dat zich ook aangenaam lezen laat. Talrijke tekeningen, foto's en grafieken verlevendigen de tekst. De foto naast het titelblad van een onder water gefotografeerde „Nassau Grouper" is in één woord subliem.

Al bij al een boek, dat zeker ook bij een zeevarende natie als de onze in de smaak zal vallen!

G. Carrière.

\* \* \*

669.686

W. E. Hoare, B.Sc. (Eng.), F.I.M., A.I.P.E. Head of Tinplate Section, Tin Research Institute. Tinplate Handbook. Facts about tinplate for buyers and users. Tin Research Institute, Greenford, 1950, 31 pag., 15 x 25 cm, gratis.

In dit boekje vindt men enkele gegevens over blik vermeld. Zoals bij een dergelijke kleine omvang te verwach-

ten is wordt alles slechts zeer beknopt behandeld. Onderstaande opgave van de titels der hoofdstukken geeft een indruk van de inhoud: Introduction, World production of tinplate, Manufacture of tinplate, Grades, Qualities,

Packing, Ordering, Testing of tinplate, The applications of tinplate, Glossary of tinplate terms — English-French-German-Spanish, Bibliography.

J. L. Liebert.

## Korte Economische berichten

### PRODUCTIE-INDEXCIJFERS VAN DE INDUSTRIE

(Algemeen productie-indexcijfer over December 137)

Het Centraal Bureau voor de Statistiek geeft de hieronder vermelde productieindexcijfers (1938 = 100):

|                                                  | Basis | jaar-gemidd. |      | 1950  |      |      |      | 1951  |      |      |      |
|--------------------------------------------------|-------|--------------|------|-------|------|------|------|-------|------|------|------|
|                                                  |       | 1950         | 1951 | Sept. | Oct. | Nov. | Dec. | Sept. | Oct. | Nov. | Dec. |
| Aantal werkdagen in de betrokken maand . . . . . | 23½   | 23½          | 23½  | 23½   | 24   | 24   | 21½  | 22½   | 25   | 24   | 21½  |
| Algemeen . . . . .                               | 1938  | 139          | 145  | 150   | 157  | 153  | 140  | 142   | 158  | 153  | 137  |
| Gemiddelde dagproductie . . . . .                | 1938  | 139          | 145  | 150   | 154  | 150  | 153  | 148   | 149  | 150  | 150  |
| Bouwmaterialen . . . . .                         | 1938  | 125          | 130  | 130   | 136  | 134  | 125  | 132   | 148  | 134  | 132  |
| Confectie . . . . .                              | 1938  | 88           |      | 95    | 98   | 98   | 71   | 77    | 83   | 72   |      |
| Leder, schoenen, rubber . . . . .                | 1938  | 179          | 176  | 198   | 195  | 192  | 174  | 168   | 172  | 158  | 134  |
| w.o. Leder en schoenen . . . . .                 | 1938  | 142          | 137  | 155   | 151  | 148  | 139  | 132   | 129  | 114  | 97   |
| Rubber . . . . .                                 | 1938  | 330          | 338  | 373   | 375  | 371  | 318  | 318   | 346  | 337  | 287  |
| Steenkolen . . . . .                             | 1938  | 91           | 92   | 94    | 95   | 93   | 83   | 90    | 100  | 93   | 80   |
| Metaalproducten . . . . .                        | 1938  | 159          | 171  | 183   | 182  | 174  | 154  | 169   | 185  | 175  | 154  |
| Papier . . . . .                                 | 1938  | 135          | 155  | 137   | 144  | 163  | 136  | 154   | 148  | 177  | 132  |
| Textiel . . . . .                                | 1938  | 136          |      | 143   | 150  | 149  | 131  | 124   | 144  | 134  |      |
| Openbare nutsbedrijven . . . . .                 | 1938  | 181          | 192  | 179   | 199  | 207  | 211  | 185   | 215  | 211  | 215  |
| Voedings- en genotmiddelen . . . . .             | 1938  | 113          |      | 121   | 133  | 127  | 113  | 115   | 128  | 130  |      |

\*) Voorlopige gegevens.

8 Februari 1952.

P. E. Z.

### Allerlei nieuws

#### op chemisch en aanverwant gebied

125-jarig bestaan Firma H. Drijfhout en Zoon.

Op 15 Maart zal de firma H. Drijfhout en Zoon te Amsterdam haar 125-jarig bestaan herdenken en o.a. vieren met een receptie op 17. Maart.

Deze ook internationaal toonaangevende firma op het gebied van edele metalen verzorgt o.a. de edelmetaalnoteringen. In haar bedrijf worden niet alleen edele metalen verwerkt voor de goud en zilverindustrie doch ook, en in het bijzonder, platina voor de grootindustrie (o.a. Philips en Heemaf).

### Personalia

Prof. Ir. H. Eilers, benoemd tot buitengewoon hoogleraar in de afdeling der scheikundige technologie van de Technische Hogeschool te Delft, om onderwijs te geven in de kolloïdchemie, heeft op Woensdag 5 Maart 1952 zijn ambt aanvaard.

\* \* \*

Drs. J. W. P. Boon te Hilversum is met ingang van 19 Februari 1952 benoemd tot scheikundige bij het Centraal Laboratorium der Staatsmijnen te Geleen.

\* \* \*

Ir. H. V. M. van Gils, vroeger te 's-Hertogenbosch, is sinds 1 Maart 1952 scheikundige bij de N.V. Zuid-Nederlandse Spiritusfabriek te Bergen op Zoom.

\* \* \*

Ir. C. Habicht te Rotterdam is met ingang van 7 Januari 1952 in dienst getreden van de N.V. Standard Vacuum Petroleum Maatschappij.

\* \* \*

Dr. Joh. Hoekstra te Eindhoven is benoemd tot onderdirecteur van de N.V. Philips-Roxane te Weesp.

\* \* \*

Drs. J. van der Woude te Groningen is 18 Februari 1952 in dienst getreden als scheikundige bij A.K.U. N.V. te Arnhem.

Aan de Universiteit van Amsterdam zijn geslaagd voor het doctoraalexamen wis- en natuurkunde, hoofdvak scheikunde, de heren W. R. Dammers (cum laude), H. B. v. d. Heyde en J. J. Mullekhuyse.

### Verenigingsnieuws

#### Mededelingen van het Secretariaat

('s-Gravenhage, Lange Voorhout 5, tel. 110744, postrekening 7680).

#### Nieuwe leden.

De in het Chemisch Weekblad van Zaterdag 5 Januari onder 150 t/m 158 genoemde candidaat-leden zijn thans aangenomen als buitengewone leden van de Nederlandse Chemische Vereniging.

#### Candidaat-leden.

215: Berkhout (Dr. H. W.), Maastricht, Celebesstraat 18, wet. ambt. b. h. Rijkslandbouwproefstation; voorgesteld door Ir. K. J. B. De Kleermaeker en Ir. J. W. H. Hekking, beiden te Maastricht.

216: Jol (Ir. A. C.), Scheveningen, Zeilstraat 89, assistent T.H.; voorgesteld door Prof. Dr. Ir. H. I. Waterman en Ir. C. Boelhouwer, beiden te Delft.

#### Adreswijzigingen, enz. aan te brengen in de ledenlijst 1951.

Blz. 28: Aten (Drs. A.), Roma, Italia, Viale delle Terme di Caracalla, c.o. Food and Agriculture Organization of the United Nations.

„ 30: Beke (Ch.), chem. cand., Den Helder, Olivier van Noortstraat 51.

„ 35: Boon (Drs. J. W. P.), Houthem-St. Gerlach, „Vue des Montages”.

„ 36: Boone (Ir. P.), 's-Gravenhage, Woudenbergstraat 39.

„ 44: Damsteeg (A. A.), tech. stud., Delft, Rotterdamseweg 210.

„ 50: Elias (Jhr. Dr. E. G.), Baasrode (bij Dendermonde), België, Oude Heirbaan 38.

„ 54: Gils (Ir. H. V. M. van), Bergen op Zoom, van Overstraatenlaan 6.

„ 56: Groenewegen (Drs. M. P.), Beek (L.), Wolfseijnde 16.

„ 57: Habicht (Ir. C.), Soengei Gerong, Palembang, Sumatra, p.a. S.V.P.M.

- Blz. 72: Klöpping (Dr. H. L.), Wilmington, Del. (U.S.A.), 18 A Court Drive, Lancaster Court.
- „ 80: Lieth (R. M. A.), chem. stud., 's-Gravenhage, van Weede van Dijkveldstraat 26.
- „ 87: Modderman (Dr. R. S. Tjaden), Rozendaal (G.), de Genestetlaan 10.
- „ 95: Poppe (A. C.), tech. stud., Delft, Delfgauwseweg 69.
- „ 99: Roorda (Drs. S. J.), Leiden, 'Papenstraat 5.
- „ 111: Szemian (Dipl. ing. J. M. K.), Bandoeng, Java, Djalan R. Pagerpunung 10.
- „ 112: Tholen (Ir. D. A.), 's-Gravenhage, van Alkemadelaan 21.
- „ 115: Velden (Dr. P. F. van), Utrecht, Majellapark 37.
- „ 118: Vlieghe (Dr. R. H. A. de), Kessel-Lo, Brabant, België, Diester Steenweg 739.
- „ 119: Voogel (Ir. P.), 's-Gravenhage, Edisonstraat 58.
- „ 126: Woude (Drs. J. van der), Arnhem, Julianalaan 92.
- „ : Wowor (Mej. E. B. H.), chem. stud. wordt:
- „ 67: Jansen-Wowor (Mevr. E. B. H.), chem. stud. 's-Gravenhage, Rhijnvis Feithlaan 60.
- „ 127: Wijbrans (Ir. F. W. R.), 's-Gravenhage, Papaverhof 9.
- „ : Wijmenga (R.), chem. stud., Amsterdam-Z., Stadionkade 147 I.

#### Contributie 1952.

In de eerste week van Januari van dit jaar werd aan alle leden der Nederlandse Chemische Vereniging een kaart gezonden met het verzoek de over 1952 verschuldigde contributie te storten op de girorekening der Vereniging te 's-Gravenhage, no. 7680.

Velen der leden hebben gevolg gegeven aan dit verzoek en hebben daardoor werk, tijd en kosten aan het Bureau bespaard. Maar velen ook hebben zich tot nu toe nog niet van die plicht gekweten. Aangezien het gereedmaken der postkwitanties in verband met andere dringende werkzaamheden nog enige weken moet worden uitgesteld, is er voor de laatst genoemde leden nog tijd het voorbeeld van hun medeleden te volgen voor hun de postkwitantie voor het verschuldigde bedrag, verhoogd met incassokosten, wordt aangeboden. Het Algemeen Bestuur doet daarom een dringend beroep op deze leden hun contributie 1952 benevens eventueel verschuldigd abonnement op het Recueil over 1952 alsnog binnen enkele weken te gireren.

Hun, die uitstel van betaling tot later in het jaar of om dringende redenen betaling in termijnen wensen, wordt verzocht hiertoe tijdig een verzoek bij het Algemeen Bestuur in te dienen.

De contributie bedraagt:

- f 20.— voor gewone leden in Nederland en de overzeese Rijksdelen benevens Indonesië; Recueil f 10.—
- f 22.— voor gewone leden in het buitenland; Recueil f 10.—
- f 10.— voor buitengewone leden (studenten); Recueil f 6.—
- f 11.— voor gewone leden van de Vlaamse Chemische Vereniging of van de Société Chimique de Belgique<sup>1)</sup>.
- f 6.— voor studentleden van beide hiervoor genoemde verenigingen<sup>1)</sup>.
- f 17.— voor leden van het Kon. Instituut van Ingenieurs en van de Nederlandse Natuurkundige Vereniging.

De contributie voor gewone, resp. buitengewone leden der Indonesische Chemische Vereniging (geassocieerd lid van de Ned. Chem. Ver.) bedraagt in Ned. courant f 10.—, resp. f 5.—<sup>1)</sup>. Voor hen, die moeilijkheden hebben dit bedrag in Nederland te betalen, bestaat de gelegenheid de contributie te voldoen bij de penningmeester van de Indonesische Chemische Vereniging door storting van Rps. 30.—, resp. Rps. 15.—.

De contributie als geassocieerd lid van de Vlaamse Chemische Vereniging bedraagt voor onze gewone leden 175 B.Frs. (f 13.65) en voor onze buitengewone leden 100 B.Frs. (f 7.80).

De contributie als geassocieerd lid van de Société Chimique de Belgique bedraagt voor onze gewone leden 200 B.Frs. (f 15.60), voor onze buitengewone leden 75 B.Frs. (f 5.85).

In de contributie van de Société Chimique de Belgique is niet begrepen het abonnement op l'Industrie Chimique Belge. Dit bedraagt voor beide soorten geassocieerde leden 50 B.Frs. (f 3.90).

<sup>1)</sup> Men wordt verzocht, voor zover dit vroeger niet is geschied, een verklaring van de Vereniging, waarvan men gewoon lid is, te zenden.

#### Examens voor Analyst

Voor het Klinisch Analystexamen, eerste gedeelte, slaagden in Februari 1952 te Utrecht, de dames:

H. E. Ablij, Th. Alofs, K. H. Alting, O. Bakhoven, L. J. Bartels, A. J. Beenen, J. E. H. Beerstecher, S. van den Berkhof, E. de Beus, C. Bleeker, A. J. Bleijenberg, A. M. Bogaards, W. Bouwman, J. de Bruijn, Y. F. Busé, E. M. Creijghton, C. C. van Daelen, E. E. van Dalen, Th. M. A. Diekmann, N. Doesburg, A. C. van Dorth, E. Douw, L. J. M. van Drongelen, A. Ekkel, G. W. van Ewijk, M. L. Fontijne, G. E. Gaillard, H. Gartner, M. Geerlofs, L. E. Glaser, G. M. Th. Gottmer, Y. G. Graziano, L. de Haas, W. A. M. Hartmann, E. W. A. de Heer, J. W. G. Heijkamp, M. Hoefsloot, A. E. Hulsbergen, K. G. Jansen, L. M. van Noorle Jansen, N. Keilman, E. C. Kisjes, P. Th. Kok, G. Kooymans, J. Kramer, J. J. Th. Leenen, T. Lietze, L. Louwes, J. T. Lub, M. Lunenburg, C. O. Meijer, G. Minnema, G. A. C. van der Molen, A. C. Mulders, W. Th. M. M. Naninck, H. J. Olthof, A. D. Post, J. R. M. I. Rutten, M. W. Schaars, L. A. Seyffardt, M. Th. Snel, D. H. M. Spierings, A. J. A. Strik, P. Tavenier, J. Tideman, E. S. Timbergen, S. Tijssen, L. G. van der Veen, N. in 't Veld, M. C. A. Vergoossen, E. H. Versteeg, C. Vogelenzang, E. M. G. Vorage, J. de Vries, P. L. de Vries, A. I. Wind, A. E. Wolff von Wülfling, P. Wynia, E. M. Yntema, A. M. F. C. IJsselmuiden, C. H. Zwaan, A. Zweers, G. G. Zwikker en de heer J. P. Kooger.

#### Chemische Kringen

*Arnhemse Chemische Kring.* Vergadering op Vrijdag 14 Maart a.s. in „Royal“, Nieuwe Plein 56, Arnhem om 20 uur.

De heer J. S. Faber, ap. (Groningen) zal spreken over: *Afwijkingen in het bloedbeeld na het gebruik van geneesmiddelen.*

\* \* \*

*Haarlemse Chemische Kring.* Vergadering op Vrijdag 14 Maart a.s. des avonds om 20.00 uur in het Kennemer Lyceum te Overveen.

Prof. Dr. Ir. C. J. van Nieuwenburg (Delft) zal spreken over *Semi-micro-analyse.*

Introductie wordt gaarne toegestaan.

\* \* \*

*Leidse Chemische Kring.* In de vergadering van 29 Februari 1952 heeft Dr. Joh. Booij, scheikundige, zenuwarts aan de Valerius-Kliniek te Amsterdam, gesproken over *De correlatie tussen biochemische processen en psychische verschijnselen* (toegelicht door projectie en film).

\* \* \*

*Nijmeegse Chemische Kring.* Vergadering op Dinsdag 11 Maart a.s. om 19.30 in de lounge van Restaurant Normandie, Keizer Karelplein.

Prof. Ir. R. J. Forbes (Amsterdam) zal spreken over „*Het ontstaan van de alchemie*“.

Tot deze bijeenkomst zijn ook de leden van de Nijmeegse Afdeling van het Ned. Klassiek Verbond en van Ex Oriente Lux uitgenodigd. Introducé's zijn welkom.

\* \* \*

*Utrechtse Chemische Kring.* Vergadering op Donderdag 13 Maart, 's avonds 8 uur, in Hotel Noord-Brabant (Vreeburg).

Deze avond zal een speciaal karakter dragen.

De heer Ir. Edm. Nicolas, schrijver van: *De Heer van Jericho*, zal een lezing houden over: *Chemie en kookkunst*. In aansluiting hierop zal de Kring een verversing aanbieden, om zodoende de leden in de gelegenheid te stellen het gehoorde in praktijk te brengen.

Aanmelding voor leden aan het Secretariaat van de Kring, Achter St. Pieter 6 B.

Echtgenoten van leden zijn van harte welkom evenals introduce's. De kosten voor deze beide laatste groepen bedragen f 2.50 p. p.

#### Mededelingen van verwante verenigingen

##### Nederlandse Natuurkundige Vereniging

Wetenschappelijke Vergadering

op Zaterdag 22 Maart 1952 om 14.30 uur in het Fysisch Laboratorium der Rijksuniversiteit, Bijlhouwerstraat 6, Utrecht.

Dagorde:

1. W. Ch. van Geel (Eindhoven): Over de oxyde-laag door anodische oxydatie op aluminium aangebracht.



(Vorming van de laag; werking van het systeem  $\text{Al}-\text{Al}_2\text{O}_3$ -electrolyt als condensator en gelijkrichter. Dielectrische verliezen en een uit metingen afgeleid, electrisch vervangingsschema van de oxydelaag. Stroom-spanningsverband van het systeem bij aangelegde wisselspanning van verschillende frequenties. Het opheffen en weer teruggeven van de gelijkrichtende werking als gevolg van langdurige stroomdoorgang resp. in de doorlaatrichting en in de keerrichting. Overeenkomst en verschil van het systeem met andere gelijkrichters, o.a. de seleniumgelijkrichter en de harshuidgelijkrichter).

2. J. M. W. Milatz mede namens P. C. Veenstra (Utrecht): De ionenversnellingsbuis van het Fysisch Laboratorium te Utrecht.

3. P. M. Endt (Utrecht): Hoekverdelingen van geladen deeltjes vrijkomende bij kernreacties.

(De hoekverdelingen van geladen deeltjes (protonen, tritonen of alphadeeltjes), die vrijkomen bij kernreacties geïnduceerd door deuteronen, versneld met de Utrechtse cascade-generator zijn gemeten. Detectie van deze deeltjes gebeurt door hun sporen waar te nemen in 15 kernemulsies, die om het trefplaatje worden geplaatst. Een goede energie-discriminatie is mogelijk door de dracht van de deeltjes in de emulsie te meten. Resultaten zijn tot nu toe verkregen met de volgende reacties:

$\text{Be}^9(\text{d,p})\text{Be}^{10}$ ,  $\text{Be}^9(\text{d,t})\text{Be}^8$ ,  $\text{C}^{12}(\text{d,p})\text{C}^{13}$ ,  $\text{C}^{13}(\text{d,p})\text{C}^{14}$ ,  $\text{B}^{10}(\text{d,p})\text{B}^{11}$ .

Van de laatste reactie konden hoekverdelingen worden gemeten van vier verschillende protongroepen, waarbij de eindkern  $\text{B}^{11}$  resp. achterblijft in de grondtoestand en in drie verschillende aangeslagen toestanden).

*Bezichtiging van het Fysisch Laboratorium der Rijks Universiteit te Utrecht.*

De bezoekers van de hierboven aangekondigde vergadering kunnen des morgens van 10.30 tot 13.00 uur kennis maken met een deel van het experimentele werk dat in het laboratorium gedaan wordt.

Gedemonstreerd zullen worden:

1. *Cascadegenerator (800 kV) en ionenversnellingsbuis.*
2. *Massaspectrometer.* De ionenbron wordt gepulseerd (50 Hz) waardoor detectie met een wisselstroom-versterker mogelijk om een deel van de massaspectra op een oscilloscoop zichtbaar te maken.
3. *Kristalteller,* met diamant als kristal.
4. a. *Vlamfotometer.* Verdund bloedserum hetwelk Na- en K-zouten bevat wordt in een vlam gebracht ( $1900^\circ\text{C}$ ). Uit de intensiteit van de spectraallijnen, gemeten met fotomultiplicatorbuis en wisselstroomgalvanometer, kan de zoutconcentratie van het serum bepaald worden met een nauwkeurigheid van 1.5 %.
- b. *Spectraalanalysator.* Lichtbundels die verschillen in golflengte vallen beurtelings (50 Hz) op een multiplicatorbuis. Door een servomechanisme wordt met een verzwakker op gelijke intensiteit ingesteld.
5. *Vectorcardiograaf.* De hartvector (d.i. de vector welke de bij contractie optredende E.M.K. beschrijft) wordt op twee oscilloscoopschermen die verschillende projectievlakken representeren zichtbaar gemaakt en gefotografeerd. Aldus is het mogelijk om zijn beweging in de ruimte te volgen. Door periodieke straalonderbreking kan men tevens het gedrag in de tijd bestuderen.
6. *Philips electronenmicroscop.*
7. *Isotopenanalyse met een infra-rood gasanalysator.* Het verschil in absorptie spectrum van „isotope” moleculen wordt gebruikt voor een quantitative bepaling van de concentraties van  $^{12}\text{CO}_2$  en  $^{13}\text{CO}_2$  in  $\text{CO}_2$ .

De demonstratie zal ingeleid worden door Prof. Dr. J. M. W. Milatz met een reeks kwart voor twaalf onderbroken voor het drinken van een kopje koffie.

Na afloop van de bezichtiging is er gelegenheid voor een gemeenschappelijke lunch (voor eigen rekening) in het Universiteitshuis à 1.25 per persoon, bediening inbegrepen. Ook bestaat de mogelijkheid om in het laboratorium een zelf meegebrachte lunch te nuttigen. Men kan daarbij à f 0.10 een kop thee verkrijgen.

Zij, die aan de bezichtiging en/of een der lunches wensen deel te nemen dienen dit voor 19 Maart a.s. te berichten aan de heer J. W. Miltenburg, Bijlhouwerstraat 6, Utrecht.

C. C. Jonker,  
2e secretaris.

Leden van de Ned. Chem. Vereniging hebben toegang tot de vergaderingen en symposia van de Ner. Natuurkundige Vereniging.

## Mededelingen van verschillende aard

### Permanente Raad Wereld Petroleum Congres.

Volgend Congres in Italië in 1955.

De Permanente Raad van het Wereld Petroleum Congres heeft onlangs in Parijs vergaderd. Het belangrijkste besluit was de toewijzing van het volgende Wereld Petroleum Congres aan Italië. Dit Vierde Congres zal in 1955 en hoogstwaarschijnlijk in Rome worden gehouden. Prof. C. Padovani, het Italiaanse lid van de Permanente Raad, gaf uiting aan de erkentelijkheid van Italië voor dit besluit en verzekerde, dat men kon rekenen op de volle medewerking van alle Italiaanse organisaties die belang hebben bij de ontvangst van het Wereld Petroleum Congres in hun land. Het is de bedoeling dat het Congres in de laatste week van Mei 1955 zal worden geopend en in de eerste week van Juni gesloten zal worden.

De gang van zaken voor het volgende Congres werd besproken; in hoofdzaak zal de organisatie dezelfde zijn als die van het Congres dat in 1951 in Den Haag werd gehouden, namelijk een geheel olie-technische en niet-politieke bespreking, in 10 secties. Ten einde het indienen van de wetenschappelijke bijdragen te bevorderen en daaraan leiding te geven, zal een programma-commissie worden gevormd voor elke sectie. Deze commissies zullen niet alleen de individuele bijdragen in ontvangst nemen, doch daarnaast deskundigen op de verschillende technische gebieden van de olie-industrie uitnodigen om exposés te schrijven van de laatste ontwikkelingen op hun gebied tussen 1951 en 1955.

### Landbouwproefstation en Bodemkundig Instituut T.N.O. Groningen.

Lijst no. 5 (Nov. 1950—Sept. 1951) van op aanvraag verkrijgbare publicaties.

Bovengenoemde instantie heeft van een 20-tal publicaties nog een beperkt aantal exemplaren beschikbaar, welke aan belangstellenden op hun verzoek gaarne zullen worden toegezonden.

De lijst van de titels van de beschikbare publicaties, waaraan tevens een korte samenvatting van iedere publicatie is gevoegd, ligt op het Redactie bureau ter inzage.

### Internationale Technische Hulp.

„Het Bureau voor Internationale Technische Hulp, Alexanderstraat 14, 's-Gravenhage, vermeldt in zijn maandelijks publicatie van 10 Februari 1952 o.a. de volgende aanvragen voor beschikbaarstelling van deskundigen:

- N 721. Commonwealth Australia. Senior research officer, Physical chemistry section-Australia. Initially the appointee will investigate function of carbon black in rubber compounding, with a view to finding substitutes of Australian origin. Later work will be connected with elastomers.
- N 722. Commonwealth Australia. Research officer, Physical chemistry section Australia. To investigate the properties of poly-electrolytes.
- N 724. Engenharia quimica e agricola Ttda. Experts palm oil production-Brazilië.

### Rijksnijverheidsdienst, Afdeling D.L.I.

Ontvangen antwoorden in het kader van de

„Mail inquiry service”

Lijst No. 11. Februari 1952.

Fotocopieën van deze antwoorden kunnen besteld worden bij de Rijksnijverheidsdienst, Afdeling D.L.I., Gebouw Octrooiraad, Willem Witsenplein 6, Den Haag.

De kosten bedragen f 0.60 per pagina.

De antwoorden zelf zijn uiteraard in het Engels gesteld; slechts de titels zijn hierbij in het Nederlands vertaald.

De aandacht van de aanvragers wordt er op gevestigd, dat de in deze antwoorden vermelde bijlagen *niet* in Nederland ontvangen zijn. Het is echter in den regel wel mogelijk die tegen de kostende prijs in de Verenigde Staten van Amerika na te bestellen. Zulks geschiedt, echter alleen op verzoek. Bovendien is het mogelijk, dat aangehaalde literatuur in Nederland aanwezig is. Voor zover deze niet uitgeleend kan worden, kunnen deze als fotocopie geleverd worden. De prijs van zulke fotocopieën bedraagt eveneens f 0.60 per pagina.

545. *Quantitatieve Analyse*. TDR/IR 7476. Colorimetrische analysemethoden. 1 pag.

546. *Anorganische Chemie*. TDR/IR 7505. Eigenschappen van gassen. 4 pag.

547. *Organische Chemie*. TDR/IR 7505. Eigenschappen van gassen. 4 pag.

621.4. *Uiterlijke vorm van producten*. TDR/IR 7487. Fabricage van staalgrit en staalzand. 3 pag.

621.74. *Gietrij*. TDR/IR 6904 B. Vacuum vormgieten. 2 pag. TDR/IR 7272. Fouten in messing gietstukken. 2 pag. TDR/IR 7451. Bereiden van vormzand. 2 pag. TDR/IR 6934. Vormzand. 5 pag. TDR/IR 7478. Het gebruik van zand-centrifuges bij de productie van verschillende gietstukken. 1 pag. TDR/IR 7450. Warme lucht in koepelovens. 1 pag. TDR/IR 7526. Ovens voor het smelten van messing. 2 pag. TDR/IR 7453. Verkleinen van opkomers bij staal-gietstukken. 1 pag. TDR/IR 7542. Kunstmatig verouderen van ijzer-gietstukken. 1 pag. TDR/IR 7454. Hydraulische inrichtingen voor het reinigen van gietstukken. 1 pag.

621.78. *Warmtebehandeling van metalen*. TDR/IR 7452. Kunstmatig verouderen van ijzer gietstukken. 1 pag.

621.79. *Diverse methoden van materiaalbewerking*. TDR/IR 7523. Automatische inrichting voor vertinnen. 1 pag.

658.5. *Inwendige Organisatie*. TDR/IR 7513. Litteratuur op het gebied van tijdmeting. 2 pag.

668.18. *Kolloid-Chemische Producten*. TDR/IR 7475. Moeilijkheden bij de fabricage van synthetische wasmiddelen. 1 pag.

661.8. *Anorganische metaalverbindingen*. TDR/IR 7340. Fabricage van gebrande gips. 9 pag.

668.8. *Synthetische organische kleurstoffen*. TDR/IR 7455. Verfkuijen voor Nylon-kousen. 1 pag.

676.4. *Papier*. TDR/IR 7621. Verenigingen en normalisatie op het gebied van gegomd papier leverende industrieën. 2 pag.

677.2. *Plantenharen, Katoen, Kapok*. TDR/IR 6995. Weefgetouwen voor linnen. 3 pag.

### Wij ontvingen:

(579) Van de Landbouworganisatie T.N.O., Kort verslag van het Landbouwproefstation en Bodemkundig Instituut T.N.O., Groningen over 1950.

(580) Van Monsanto Chemicals Ltd. een rijk geïllustreerde brochure over Monsanto organization, chemicals and plastics.

## Vraag en Aanbod

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

Correspondentie wordt over deze rubriek niet gevoerd: de Redactie, Lange Voorhout 5, 's-Gravenhage, zendt alleen brieven door, *waarvoor men porto insluit*.

*Ter overneming gevraagd:*

Chemical and Engineering News.

J. Chemical Education.

Projectieapparaat voor lantaarnplaatjes  $8.3 \times 8.3$ . Ev. met epidiascoop.

Minnaert, De natuurk. v. h. vrije veld. Dl. I, II, III.

W. M. Clarck, The determination of hydrogen ions.

L. Michaelis, Oxydations-reductions-potentiale. Springer 1929.

W. Oppelt, Grundgesetze der Reglung, Wolfenbüttel 1947.

Electr. broedstoof van ca.  $30-70^{\circ}\text{C}$  met autom. temperatuurreg. tot ca.  $2^{\circ}\text{C}$  nauwkeurig. Spanning 225 V, nuttige ruimte ten minste  $50 \times 50 \times 50$  cm.

Thomson and McCutcheon, Soaps and detergents.

*Ter overneming aangeboden:*

Analytische gewichtendoos.

2 buretten met statief.

Chem. Eng. News 25 (1947).

Brender à Brandis, De scheikunde v. h. gasbedrijf, geb.

Metaalmicroscop. Model Winkel-Zeiss A II, met prisma verticaal-illuminator en kruistafel. Oculairen  $4\times$ ,  $10\times$ ;  $15\times$ .

Objectieven D  $40-0.65$ , AA  $12-0.3$ . 190 mm tubuslengte, benevens balg en statief voor micro-opnamen.

Ber. 1931-1944.

Prof. Dr. F. Ullmann, Enzyklop. d. tech. Chemie, 2de druk, 10 delen + Sach-verz. allen in Ieren band.

Vacuum- en drukpomp, Edwards en Co., London 220 V., 1425 t.p.b.

Analytische balans, merk Becker Delft.

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

## Aangeboden betrekkingen

Zie de advertenties in no. 9.

Bij fabriek van levensmiddelen te Amsterdam is plaats voor een chemisch ingenieur.

N.V. Philips-Roxane te Weesp vraagt een apotheker of een scheikundige met academische opleiding met biologisch-chemische interesse ten aanzien van agrarische problemen.

Door het Laboratorium voor Physiologie der Dieren te Wageningen wordt voor een tijdelijke opdracht gevraagd een scheikundige.

De N.V. Koninklijke Nederlandsche Zoutindustrie te Hengelo roept sollicitanten op voor het vervullen van de functie van technisch directeur bij voorkeur scheikundige.

## Gevraagde betrekkingen

835: Chem. drs. zoekt bijverdienste voor enige middagen of avonden, liefst in Utrecht, Rotterdam of omgeving.

845: Scheikundig ingenieur, researchervaring water- en bodemonderzoek, visserij-technologie, conservering e.d., met tropenervaring, zoekt werkzaamheden.

847: Scheikundig ingenieur, 36 jaar, diploma T.H. 1948, researchervaring, textielhulpmiddelen, plastics en steenkolen, zoekt (bij voorkeur research-) werkzaamheden.

848: Chem. Drs. zou gaarne enige avonden per week productief willen maken door literatuuronderzoek, als docent aan een avondcursus of anderszins.

849: Dr. in de scheikunde, in het Zuiden van het land, wenst zijn vrije tijd (enige middagen en avonden en vacaties) productief te maken.

853: Jong chemisch doctorandus, phys.-chem. met grote belangstelling voor polymeer-chemie, zoekt een hem passende werkring.

## Agenda van vergaderingen

10 Maart Rotterdamse Chemische Kring (Rotterdam): Dr. C. W. Pohlmann, Textielchemie. Zie Chem. Weekblad pg. 134.

11 Maart Nijmeegse Chemische Kring (Nijmegen): Prof. Ir. R. J. Forbes, Het ontstaan van de alchemie. Zie Chem. Weekblad pg. 150.

13 Maart Haagse Chemische Kring ('s-Gravenhage): Dr. H. Veldstra, Chemie en kankeronderzoek. Zie Chem. Weekblad pg. 133.

13 Maart. Utrechtse Chemische Kring (Utrecht): Ir. Edm. Nicolas, Chemie en kookkunst. Zie Chem. Weekblad pg. 150.

14 Maart. Haarlemse Chemische Kring (Overveen): Prof. Dr. Ir. C. J. van Nieuwenburg, Semi-micro-analyse. Zie Chem. Weekblad pg. 150.

14 Maart Arnhemse Chemische Kring (Arnhem): J. S. Faber, ap., Afwijkingen in het bloedbeeld na het gebruik van geneesmiddelen. Zie Chem. Weekblad pg. 150.

21 Maart Amsterdamse Chemische Kring (Amsterdam): Dr. H. A. Boekenooen, Een halve eeuw harden van oliën. Zie Chem. Weekblad pg. 133.

22 Maart Ned. Natuurk. Vereniging (Utrecht): Wetenschappelijke vergadering. Zie Chem. Weekblad pg. 150.