

CHEMISCH WEEKBLAD

ORGAAN VAN DE KONINKLIJKE NEDERLANDSE CHEMISCHE VERENIGING

INHOUD

	Bladz.		Bladz.
Symposiumverslagen:	881	Personaliala.	901
Dr. H. W. Deinum, De elektrische vonk als excitatiebron in de spectrochemie.		Verenigingsnieuws.	901
Dr. N. W. H. Addink, Quantitatieve spectrochemische analyse door middel van de gelijkstroomkoolboog.		Mededelingen van het Secretariaat. — 113e Algemene Vergadering. — Examens voor Analyst. — Secties. — Chemische Kringen.	
C. Smit, Quanta-teller en spectraal-analysator.		Mededelingen van verwante verenigingen.	902
Drs. H. H. K. Rossmark, Quantometrie.		Mededelingen van verschillende aard.	903
Boekbesprekingen.	898	Vraag en Aanbod.	904
Allerlei nieuws op chemisch en aanverwant gebied.	900	Aangeboden betrekkingen	904
		Gevraagde betrekkingen.	904
		Agenda van vergaderingen.	904

Symposium over de methodiek van de spectrochemie

georganiseerd door de Nederlandse Vereniging voor Fotografie, Fotochemie en Fotofysica, in samenwerking met de Sectie voor Analytische en Microchemie
gehouden op 15 December 1953 te Utrecht

De elektrische vonk als excitatiebron in de spectrochemie

door H. W. Deinum,

537.523.4 : 544.62

Centraal Laboratorium van de Staatsmijnen.

Voor het verkrijgen van een gecondenseerde vonk wordt een condensator over de te onderzoeken elektroden ontladen. De invloed van variabelen in deze ontladingsketen, zoals capaciteit, zelfinductie, weerstand en electrode-afstand op het spectrum wordt besproken. Een enkele hypothese betreffende het overgaan van de stof in de ontladingsbaan wordt vermeld.

De elektrische vonk is nog altijd een van de belangrijkste hulpmiddelen om de atomen van een stof, welke men spectrochemisch wil onderzoeken tot excitatie te brengen. Men verkrijgt de vonk, doordat een condensator zicht ontlaaft tussen twee elektroden.

Is de te onderzoeken stof een metaal dan neemt men als elektroden twee stukken van het te analyseren metaal. In andere gevallen gebruikt men hulpelektroden van bijv. zuivere grafiet of kool. In deze beschouwing zullen we echter alleen over metaal-elektroden spreken.

De allereenvoudigste opstelling om een vonk te verkrijgen is wel dat men een condensator van ca. 5000 $\mu\mu\text{F}$ met behulp van een op het lichtnet aangesloten transformator oplaadt tot 10 à 20 kV. De elektroden zijn met de condensator verbonden. Als de overslagspanning tussen de elektroden is bereikt slaat de vonk over.

In de ontladingsketen is meestal een zelfinductie

opgenomen, zodat een trillingsketen ontstaat. Deze keten heeft natuurlijk ook nog een zekere weerstand die soms opzettelijk wordt vergroot. Nu is algemeen bekend dat voor een bepaald metaal het vonkspectrum er geheel anders uitziet dan het boogspectrum. Het vonkspectrum is niet alleen rijker aan lijnen doch ook de onderlinge intensiteitsverhoudingen van vele lijnen zijn geheel anders dan in het boogspectrum. Het vonkspectrum kan men door variatie in de gebruikte capaciteit, spanning, weerstand en afstand van de elektroden sterk wijzigen.

De bedoeling van deze voordracht is nu om deze verschijnselen nader te bespreken, een onderling verband vast te leggen en enige voor de praktijk belangrijke verschillpunten met de boog naar voren te brengen. In het bijzonder zal worden nagegaan waarom men met behulp van de boog kleinere concentraties kan aantonen en waarom men voor kwantitatief werk de vonk verkiest.

De eenvoudige vonkgenerator is niet geschikt om de invloed van capaciteit, zelfinductie etc. op het vonkspectrum te bestuderen. De spanning waartoe de condensator wordt geladen, wordt namelijk bepaald door de elektroden en deze spanning is zelfs voor de duur van één opname niet constant. Dit verschijnsel is dikwijls hoorbaar; de vonk verandert van toon doordat er meer of minder vonken per halve periode van de wisselspanning optreden. Dit kan men met een draaiende spiegel zien. Het is duidelijk dat de gemiddelde spanning, wanneer er twee vonken per halve periode zijn, hoger is dan als er vier zijn, dit is aan de intensiteit ook te zien.

Als men de ontlading gaat commanderen zoals bij de generator volgens *Feußner* is dit bezwaar onderwerpen. Men laadt de condensator totdat de maximale spanning, welke deze bij een gegeven „input” van de transformator kan krijgen, is bereikt, waarna een interruptor de ontlading commandeert. *Rogowski*, die reeds in 1928 de spanning, welke nodig is om overslag te krijgen, bestudeerde, constateerde dat men een ca. 30 % hogere spanning dan de minimale moest aanleggen om momentane overslag (binnen 10^{-8} sec) te krijgen. Voor onze studie is echter ook deze generator nog niet ideaal, daar de trillingsketen wordt beïnvloed door de daaraan verbonden ladingsketen. Het is beter ladings- en ontladingsketen van de condensator geheel te scheiden, *Kaiser* heeft hierop reeds gewezen. De meeste waarnemingen werden verricht met een speciale vonkgenerator waarbij ladings- en ontladingsketen zijn gescheiden en steeds dezelfde elektrode met de negatieve pool van de condensator is verbonden en niet zoals gewoonlijk afwisselend met de positieve of negatieve pool. Deze generator leent zich uitstekend voor een dergelijk onderzoek; voor routine onderzoek is de eenvoudige *Feußner* generator echter handiger.

Gaan we thans de reeds meer genoemde trillingsketen eens nader beschouwen. Bekend is dat de trillingstijd bedraagt:

$$T = 2\pi\sqrt{L \cdot C}$$

Is de weerstand R niet te verwaarlozen dan geldt:

$$T = \frac{2\pi\sqrt{L \cdot C}}{\sqrt{1 - \frac{R^2 C}{4L}}}$$

Is $R = \sqrt{\frac{4L}{C}}$ of groter dan trilt de keten niet meer;

deze waarde wordt vrij snel bereikt bijv. bij $C = 4000 \mu\text{F}$, $L = 100 \mu\text{H}$ dan is $R =$ ruim 300Ω .

Als er energie verloren gaat alleen in de weerstand (of gerekend mag worden alsof dit het geval is) dan is de verhouding van de amplitudes (max. spanning van de condensator):

$$\frac{TR}{e \cdot 2L}$$

De keten zal blijven trillen totdat een bepaalde grenswaarde V_e is bereikt. Deze tijd nu is:

$$V_e = V_0 \cdot e^{-\frac{TR \cdot n}{2L}}$$

waarin n = aantal trillingen en nT de totale duur van de vonk is, die geen functie van C is!

Nog een grootte die van belang is, is de maximale stroomstoot

$$\frac{1}{2} C V_m^2 = \frac{1}{2} L i_m^2 \text{ dus } i_m = V_m \sqrt{\frac{C}{L}}$$

Als de keten nu trilt dan kunnen we de maximale stroomstoot van elke afzonderlijke trilling uitzetten tegen de tijd. We zien dan dat vergroting van de capaciteit weliswaar de maximale stroomstoot vergroot, de totale duur echter niet.

Vergroting van de zelfinductie verkleint de maximale stroomstoot, de totale duur neemt echter toe. Vergroting van de spanning vergroot de maximale stroomstoot en de totale duur. Een kleine vergroting van de weerstand verandert de maximale stroomstoot practisch niet, maar de totale duur wordt kleiner.

Met een zeer snel draaiende spiegel kunnen we de hoogfrequente vonken zien. Van een niet gestabiliseerde vonk ziet men de sterke variatie in lengte welke door de aanvangsspanning wordt veroorzaakt, doch hierover heen zit de invloed van de transformator welke het beeld nog inconstanter maakt door niet constante demping. Gestabiliseerd ziet het er anders uit. Het aantal trillingen is constant. Per periode twee vonken, de eerste halve periode van de h.f. trilling is, zoals theoretisch te verwachten was, te lang (immers aanvankelijk is de weerstand groot).

Nu werd voor een drietal metalen, nl. koper (weinig vluchtig) zink (vluchtig) en cadmium (zeer vluchtig) bij een elektrode-afstand van 0.6, 1.2 en 2.0 mm het aantal hoogfrequente vonken bepaald. In alle gevallen was de capaciteit, zelfinductie en de spanning gelijk (resp. $3300 \mu\text{F}$, $2 \cdot 10^{-3}$ H en 8.5 KV; berekende trillingstijd $1.6 \cdot 10^{-5}$ sec, bepaald $1.7 \cdot 10^{-5}$ sec!).

De conclusie hieruit is dat de wijze waarop de energie uit de trillingsketen verdwijnt onafhankelijk is van de aard en afstand van de elektroden.

De afneming voor $i_{\max}$ is dus onafhankelijk van het electrodemateriaal en van elektrode-afstand. Het heeft dus nu zin om de invloed van C , L etc. op het spectrum na te gaan.

Hiertoe werd nagegaan de intensiteitsverhouding van de tinlijnen Sn(I) 3330.6 en Sn(II) 3352.3 Å resp. bij een boog- en een vonklijn.

In het kort kwam deze verandering in intensiteitsverhouding van de boog- en vonklijn hierop neer dat vergroting van de zelfinductie een regelmatige toename van de intensiteitsverhouding van de boog- en vonklijn geeft, vergroting van de capaciteit echter een afneming van deze verhouding te zien geeft. Is de verhouding van C en L constant, dan is ook de intensiteitsverhouding van de boog- en vonklijn nagenoeg constant. Vergroting van de aanvangsspanning geeft een afneming van de boog-vonk verhouding. Vergroting van de elektrode-afstand komt vooral de intensiteit van het boogspectrum ten goede, daar de vonklijnen voornamelijk bij de elektroden worden uitgestuurd en de booglijnen over de gehele lengte van de vonk ontstaan. Al deze waarnemingen zijn afkomstig van de spectra uitgezonden gedurende de gehele duur van de vonk. Het is uit het afnemen van $i_{\max}$ met de tijd wel te verwachten dat het spectrum tijdens de duur van de vonk zeker niet constant is. Om deze verandering te kunnen waarnemen werd op de volgende wijze een mechanische sluiters aangebracht. Een grote condensator, $50\,000 \mu\text{F}$, zelfinductie 2 mH, werd ontladen op het moment dat een bewegende spleet, welke een hoek van 45° met de spectrograaf-

spleet maakte, juist de spectrograaf-spleet had bereikt. Dus bovenaan het spectrum van het begin, onderaan het spectrum van het eind van de vonk. De snelheid waarmee het beeld zich naar beneden verplaatste bedroeg ca. 2000 cm per sec, in een halve trillingstijd werd 0.6 mm afgelegd. De spleetbreedten bedroegen ca. 0.4 mm, zodat het mogelijk was, als alles volmaakt liep, de spectra van de hoogfrequent vonken afzonderlijk op te nemen. Wij constateerden dat de vonklijnen in de eerste stadia werden uitgestuurd, de booglijnen aanvankelijk zeer zwak en daarna sterker (zij duren langer dan de vonklijnen).

Bij een enkele opname, toen het contact feilloos werkte, bleek dat de vonklijn intermitterende vertoonde, de booglijn niet. Daar de energie nodig om een ion verder aan te slaan niet wezenlijk verschilt van die van een neutraal atoom duidt dit op een korte levensduur van de ionen, minder dan $3 \cdot 10^{-5}$ sec. Bezien wij de lijnen van deze spectra nauwkeuriger dan kunnen wij constateren:

- de omkeer van de ionlijnen in de eerste stadia
- dat de concentratie van bijv. de neutrale cadmium atomen in het eerste stadium klein is t.o.v. de concentratie van de ionen.

Het verband tussen de invloed van C, L en V op het spectrum volgt zonder moeite uit het verloop van het spectrum tijdens de duur van de vonk. Immers vergroting van C doet de eerste stadia der vonk relatief toenemen, geeft dus een sterker vonkarakter; wordt L groter, dan geeft de langere duur meer een boogkarakter; wordt V groter, dan worden de eerste stadia versterkt, waarbij deze toeneming overheerst over de invloed door de langere totale duur.

Ook het gedrag van de luchtlijnen kan verklaard worden. Deze worden alleen in de eerste stadia uitgezonden, later, als de ruimte tussen de elektroden zich met de metaaldamp heeft gevuld, verdwijnen zij. De vluchtigheid en de afstand van de elektroden speelt een grote rol, voor een bepaalde C—L-waarde en bepaalde electrode-afstand vonden wij met Cu-electrode sterke luchtlijnen, met Zn zwakke en met Cd geen luchtlijnen. In overeenstemming hiermee vond *van Calker*, dat tussen Cd-electroden de Cd-damp relatief lang blijft hangen.

Uit de verandering volgt tevens dat in de eerste stadia van de vonk overwegend hoge energietoestanden voorkomen. Dit blijkt wel duidelijk uit de omkeer van ionlijnen. In de latere stadia komen lagere energietoestanden meer naar voren, ionen ontstaan niet meer. In de eerste stadia bereiken electronen de anode met zeer veel energie. later, als de dampmantel zich ontwikkeld heeft kunnen de electronen hun energie aan de metaalatomen afgeven. Van belang is hierbij zeker ook dat de stikstof en zuurstof, welke in het begin aanwezig waren, een hogere ionisatie-energie hebben dan de metaalatomen.

De normale spanning voor de meeste metalen is ca. 10 V (voor stikstof 15 V), voor het aanslaan van de meest gevoelige lijn is echter meestal 4 V voldoende. Is de gemiddelde energie van de electronen beduidend hoger dan 4 V dan zullen de aanwezige atomen in talrijke toestanden aangeslagen kunnen worden en zal het resultaat zijn dat de gevoeligheid kleiner is dan bij een energieverdeling die zijn zwaartepunt dicht bij de resonantie energie heeft, zoals in de boog het geval is.

Inderdaad is de boog gevoeliger dan de vonk en

kan, geheel zoals mag worden verwacht, de gevoeligheid van de vonk vergroot worden door vergroting van de zelfinductie waardoor het boogstadium wordt vergroot.

Er rest nu nog een verklaring waarom in het algemeen de vonk beter geschikt is voor kwantitatief werk. Tot nu toe behoeften we ons niet op het gebied van de speculatie te begeven, doch dit zal nu wel nodig zijn. We hebben reeds geconstateerd dat de omstandigheden voor de excitatie in de vonk voortdurend veranderen, dat dit echter voor een goede vonkgenerator, een zeer goed reproduceerbaar proces is. De excitatie zal ongetwijfeld voor de constantheid van de lichtintensiteit, d.w.z. de verhouding van de lichtintensiteit van twee spectraallijnen geen bezwaar behoeven te zijn. Doch een tweede voorwaarde voor kwantitatief werk is dat het aantal aangeslagen atomen van element A en het tweede element B in een vaste verhouding staat tot de verhouding van deze elementen in de electrode. De vraag is nu hoe komen de atomen vrij van de elektroden. Hiervan kan men zich de volgende voorstelling maken. Primair krijgen de atomen van het oppervlak van de electrode een zeer grote energie toebedeeld en vliegen van de electrode af. Deze snelheid is volgens *Dunnington* en *Laurence* $2 \cdot 10^5$ — $5 \cdot 10^4$ cm per sec, in de normale trillingstijd $2 \cdot 10^{-6}$ sec dus ongeveer 1 mm. Het is een ervaringsfeit dat men meestal werkt met een electrode-afstand van 2 à 3 mm, grotere afstanden hebben ook weinig zin daar dan gedurende de levensduur van de vonk de ruimte tussen de elektroden niet goed is op te vullen, waardoor men meer last krijgt van de luchtlijnen.

Wij moeten nu de veronderstelling maken dat de atomen van de electrode, welke door de electronen uit de ontladingszuil worden getroffen, een zodanig grote energie krijgen dat zij, ongeacht hun vluchtigheid, worden vrijgemaakt en, grotendeels zelfs (misschien alle) als ion van de electrode afvliegen (ionenlijnen bij de elektroden!). In het kort, het kleine deel dat aan de zeer sterke stroom bloot staat (de stroomdichtheid is zeer groot) verdampt totaal, het explodeert als het ware, de stukken vliegen in het rond. De rest blijft koud, wordt althans niet zo heet dat de meest vluchtige metalen selectief verdampen.

Dat plaatselijk een stuk metaal zeer hoog verhit kan worden zonder dat het aangrenzende metaal veel in temperatuur stijgt is onder andere uit de lastechniek bekend. Het is inderdaad niet uitgesloten dat bij elke doorslag een weinig van het materiaal kwantitatief verdampt, doch dan is de samenstelling van de damp dezelfde als die van de electrode.

Bij de eerste doorslag, waarbij vooral de anode wordt getroffen door deeltjes met buitengewoon grote energie, wordt het meeste materiaal verdampt. Zo vond *de Boer* bij een legering van tin met 7 % lood als anode, tegen zuiver tin als kathode duidelijk intensievere loodlijnen dan bij een kathode van de legering en de anode van zuiver tin. Dit effect is een argument voor de hier naar voren gebrachte hypothese.

Verandert tijdens het vonkproces het oppervlak van de electrode dan treedt een „afvonk-effect” op en zal hiermede rekening moeten worden gehouden. Doch ook over de achtergrond van dit „afvonk-effect” is men het nog niet helemaal eens en mij ontbreekt de tijd hierop verder in te gaan.

Discussie:

Vragen van Dr. J. A. Smit.

- 1) Het principiële voordeel van de besproken schakeling is dus dat de stroomsterkte als functie van de tijd wordt bepaald door de uitwendige weerstand, capaciteit, enz. en bijv. niet door het materiaal der elektroden. Maar de spanning op de vonk zal, via het geleidingsvermogen van de lucht + damp, wel afhangen van het electrodemateriaal, en de energie-„input” dus eveneens. Of wordt dat geleidingsvermogen voornamelijk door de lucht bepaald?
- 2) Opmerking: Wanneer men zegt, dat de energie waarmee geëxciteerd wordt, groot is in de beginfase van de vonk en veel kleiner is in de eindfase (met boog-karakter), bedoelt men niet de totale voor excitatie beschikbare energie doch die per deeltje, en wel in het eerste geval de gemiddelde energie per vrij electron en in het tweede geval bovendien die der moleculen en atomen van het gas in de vonk dat dan heet is geworden.
- 3) Is het zeker, dat de donkere kern in de cadmium-ionlijn (geprojecteerde foto) veroorzaakt is door zelfomkeer en niet door Stark-effect? Er zal op dat tijdstip, dit is kort na de doorslag, een grote elektrische veldsterkte heersen.

Antwoord.

- ad 1. Het is wel te verwachten dat de spanning op de elektroden tijdens de stroomdoorgang beïnvloed zal worden door het electrodemateriaal, daar na ca. 10^{-6} sec de ruimte tussen de elektroden met damp van het electrodemateriaal is gevuld. Deze invloed is echter te klein om het dempingsbeeld te beïnvloeden.
- ad 2. Accoord met de opmerking.
- ad 3. In het eerste stadium treedt inderdaad een zeer sterk Stark-effect op. Het is echter zeer onwaarschijnlijk dat in de volgende stadia het Stark-effect nog zo sterk is dat dit omkeer kan verklaren.

Vraag van Dr. J. Beintema.

Door Kaiser en medewerkers is gevonden dat het karakter van de vonk (verhouding vonk-boog-lijnen) bepaald wordt door 2 parameters, de totale tijdsduur van het ontladingsverschijnsel en de energieontwikkeling in de vonk. Is dit in overeenstemming met de hier gehouden beschouwingen (invloed van V, L, C)?

Antwoord.

De totale tijdsduur, een van de parameters van Kaiser is een functie van aanvangsspanning, capaciteit, zelfinductie en weerstand. De twee opvattingen zijn daarom niet met elkaar in strijd, vullen elkaar eerder aan.

Vraag van Prof. Dr. W. van Tongeren.

Is U iets bekend over de geringe verbetering van de reproduceerbaarheid die, bij het spectrochemische onderzoek van ijzer en staal mogelijk wordt door beter in de hand houden der omstandigheden van de ontlading?

Antwoord.

Ik heb opzettelijk vermeden te spreken over de invloed van de vonk op het oppervlak, dus over de z.g. „afvonk-effecten”. In die gevallen waar deze effecten optreden, kunnen zij het beeld van de intensiteitsverhoudingen geheel gaan overheersen. M.I. zullen we eerst een betere voorstelling moeten krijgen van het proces hoe het electrodemateriaal in de ruimte tussen de elektroden komt en pas daarna zal het „afvonk-effect”, dat bij de ijzelelektroden zeker ook optreedt, beschouwd kunnen worden.

Hierbij komt nog dat als de intensiteitsverhouding voor een lijnenpaar niet verandert als bijv. de zelfinductie verandert (dus een homoloog lijnenpaar vormt) alle variaties aan het „afvonk-effect” toegeschreven kunnen worden.

Voor nadere gegevens en figuren wordt verwezen naar de dissertaties van H. W. Deinum (Amsterdam 1938) en F. de Boer (Amsterdam 1939) en publicaties van Kaiser en van Calker in Spectrochimica Acta.

Drs. Woutman informeert naar de reden, waarom de nauwkeurigheid van hoge gehalten zoveel groter is dan voor lage gehalten.

Antwoord: Dit is het gevolg van het sommeren van alle concentratiewaarden tot 100 %, waardoor — bij gelijk aantal lijnmetingen van hoofdbestanddeel en nevenbestanddeel — maximaal de dubbele fout in de gevonden concentratiewaarde van het nevenbestanddeel verrekend wordt. Met een eenvoudig rekenvoorbeeld is dit aan te tonen.

De heer Kroonen vraagt: Indien een monster, hoofdzakelijk bestaande uit een alkaliverbinding en verontreinigd door bijv. 0.1 % Cr, vergeleken wordt met een, dat als hoofdbestanddeel Fe_2O_3 bevat en eveneens verontreinigd is door 0.1 % Cr, worden dan uit beider spectra dezelfde K-factoren voor Cr gevonden? En zo ja, zijn dan de boogtemperaturen in beide gevallen aan elkaar gelijk?

Antwoord: De tweede vraag kan zonder voorbehoud met neen beantwoord worden. De alkalimetalen zijn de enige groep van elementen, die dank zij hun lage ionisatiespanning en ondanks de verdunning met koolstofdamp, de koolboogtemperatuur zodanig verlagen, dat van de elementen, die tegelijk met de alkalimetalen verdampen (vast te stellen door een „stappen”-opname), de desbetreffende K-factoren met ~ 1.5 vermenigvuldigd moeten worden (uit dit gegeven is de temperatuurverlaging van de boog af te leiden).

Indien echter het verontreinigende metaal niet tegelijk met het alkalimetaal verdampt, dan blijft de K-waarde van dat element onveranderd. Zie bijv. Tabel I (Fe-K -waarde bepaald in NaCl); het Fe was in dit geval als Fe_2O_3 , na het NaCl verdampend, aanwezig.

Dr. Deinum merkt op: Het zo juist genoemde onderwerp, de bepaling van een spoor Fe in NaCl , is een geval waar men zich moet afvragen of dit nu niet beter zuiver chemisch kan plaats vinden.

Antwoord: Dit is een praktijk-kwestie.

Dr. J. A. Smit heeft later nog de volgende opmerking gemaakt: Tijdens de voordracht kwam de mogelijkheid van storing door zelfabsorptie ter sprake; naar aanleiding daarvan werd gezegd, dat dit een reden was om liever geen resonantielijnen te gebruiken, maar lijnen, die hoger in het niveauschema liggen. Het lijkt niet voor de hand liggend, dat deze keuze gunstig is, aangezien dergelijke „hogere” lijnen veel gevoeliger zijn voor temperatuurfuctuaties in de boog. Doordat niet ten opzichte van andere lijnen gemeten wordt, komen de fluctuaties der lijnsterkte rechtstreeks in het analyseresultaat. Zo bezien is de goede reproduceerbaarheid, die uit Tabel I blijkt, boven verwachting.

Antwoord: Het reproduceren van het effect van zelfabsorptie van een element, afkomstig uit verschillende media, is uiterst moeilijk. Zelfabsorptie toch is sterk afhankelijk van de „momentane” concentratie van de desbetreffende damp in de boog. Sommige elementen verdampen selectief; andere verdampen tegelijk met het hoofdbestanddeel, hoewel de dampspanningen van hoofd- en nevenbestanddeel ver uit elkaar liggen. De wisseling van de waarde van n (form. 1) is — zoals experimenteel is gebleken — vrij groot en, zoals eveneens experimenteel is gebleken, de temperatuurfuctuaties in de boog zijn niet zodanig, dat K-waarden van „hogere” lijnen een duidelijk merkbare invloed daarvan ondervinden (Tabel I). Vgl. de beschouwingen van Nachtrieb in zijn boek Spectrochemical Analysis (New York 1950) betreffende de methode van Slavin (blz. 245—249).

Eindhoven, April 1954.

Quantitatieve spectrochemische analyse door middel van de gelijkstroomkoolboog

door N. W. H. Addink

545.82 : 621.325.2.024

Natuurkundig Laboratorium N.V. Philips' Gloeilampenfabrieken Eindhoven — Nederland

Some aspects are given concerning the quantitative analysis by means of the D.C. carbon arc. In the first part details of the method are described and some experimental figures are shown (Table I). The second part deals with visual intensity measurements (s.p.d. scale). In the third part data are given as for speed and accuracy of the method.

Eerste Gedeelte.

De boogontlading.

In het hierna volgende heb ik mij tot taak gesteld te verantwoorden:

- a. het quantitatieve karakter van deze analyse-methode;
- b. de toepassing van de gelijkstroomkoolboog in tegenstelling met die van de vonk (inclusief overgangen tussen boog en vonk).

In aansluiting op de voordracht van Dr. *Deinum* leek het me juist eerst enige opmerkingen in verband met punt b. te maken. Voorop zij gesteld, dat de analyse door middel van de vonk te prefereren is boven de boog voor het zuivere routine-onderzoek, waar kleine fluctuaties in de samenstelling van een volgens een vast procédé geprepareerd materiaal gevraagd worden.

Twee bezwaren tegen de vonkanalyse zijn van belang te noemen:

- 1e. De hoeveelheid tot excitatie gebracht materiaal bij de vonkanalyse bedraagt 0.05—0.5 mg en het is wel de vraag of deze geringe hoeveelheid steeds representatief geacht mag worden voor het gehele monster. Bij de booganalyse worden 5, 10 of meer mg materiaal „verbruikt” en zelfs dan kan het voorkomen, dat tengevolge van inhomogeniteiten de „overall” samenstelling niet overeenstemt met de plaatselijk gevondene. Uit de literatuur is het bijv. bekend, dat het noodzakelijk bleek bij de analyse van een magneetstaal zes van verschillende plaatsen van één monster verkregen vonk-spectra te superponeren teneinde betrouwbare gegevens te verkrijgen.
- 2e. De thermische voorgeschiedenis van het te onderzoeken monster is van invloed op de „vonkanalytische” uitkomsten: een harde staalsoort levert een zwakker spectrum dan een zachte.

Vergelijken we thans onze kennis van de processen, die typisch zijn voor de boog resp. voor de vonk: Het losmaken van de samenstellende elementen uit het oppervlak, dat gevonkt wordt, is gecompliceerd en quantitatief nog geheel niet te vervolgen. De vonk veroorzaakt een klein brandvlekje van hoge temperatuur, terwijl de rest van het materiaal praktisch koud blijft. Hoe is de temperatuurverdeling? Verder wil ik nog herinneren aan de voordracht van *M. Masi* (Milaan)*), waaruit bleek hoezeer spectra verschilden, indien het 100-vlak of het 11T-vlak van éénkristallen van Cu-Al-legeringen met de vonk werd onderzocht.

In tegenstelling met het voorgaande beschikken we bij het gelijkstroomboogonderzoek over veel meer gegevens, te weten:

- a. die van smeltpunt, kookpunt, en dampspanning van het te analyseren materiaal;
- b. die betreffende chemische reacties met de kool (reductie, carbide vorming) enz.;
- c. die, welke de elektrische weerstand van vaste en gesmolten stoffen betreffen;
- d. en tenslotte onze kennis van bevochtigings-verschijnselen (spreiding van gesmolten materialen over het grafietoppervlak).

In het algemeen is de booganalyse universeler te noemen dan de vonkanalyse. Bij de laatste is alleen het onderzoek van electrisch geleidende stoffen mogelijk (men kan zich natuurlijk wel redden door staafjes (of „pellets”) te persen van een mengsel van nietgeleidend materiaal en grafiet). Bij de booganalyse kan men — practisch onbegrensd — alle mogelijke stoffen op controleerbare wijze in dampvorm brengen.

Beschrijving van de gebruikte kool-boogmethode.

Het is *Slavin* geweest, die voor het eerst gedoeld heeft op de methode van totale verdamping en op de daarmee corresponderende, door de fotografische emulsie geïntegreerde hoeveelheid licht van karakteristieke golflengte, in het volgende kortheidshalve aangeduid met intensiteit. In 1947 verscheen „A Method of Semi-quantitative Spectrographic Analysis” van *C. E. Harvey*, welke eveneens volledige verdamping nastreefde. Tegen *Harvey's* methode zijn echter een aantal bezwaren te noemen:

- 1e. de geringe nauwkeurigheid; zelf geeft hij een nauwkeurigheid van 30—50 % rel. op. Een onderzoek achteraf, op het laboratorium van Dr. *H. J. Eichhoff* te Mainz uitgevoerd, liet een nauwkeurigheid van ca. 25 % rel. zien;
- 2e. de afhankelijkheid van *Harvey's* „Sensitivity” factoren van het hoofdbestanddeel;
- 3e. *Harvey's* methode is niet bijzonder voor de practijk geschikt; het vullen van de anode bijv. is tijdrovend.

Hoe kunnen deze bezwaren ondervangen worden? In het algemeen kiest men bij de booganalyse teneinde de verdamping te regelen toevoegingen, smeltmiddelen, zgn. „fluxes”. Ook *Harvey* noemt er twee, t.w. voor

*) Vierde Internationale Spectrochemische Colloquium, gehouden van 8—12 September 1953 te Münster i.W. (Duitsland).

de metalen Au (ion. sp. 9.2 V) en voor de niet-metalen bijv. glazen Li_2CO_3 (ion. sp. van Li 5.4 V). Hierdoor stuit men op de moeilijkheid, dat de elementen van het te onderzoeken materiaal onder wisselende condities tot excitatie worden gebracht.

Om die reden heb ik juist geprobeerd de koolboogtemperatuur, die door elementen met lage ionisatiespanning sterk verminderd wordt zo hoog mogelijk te houden. In de meeste gevallen behoudt men dan ook de grootste gevoeligheid. Dit is te bereiken:

- door zoveel mogelijk kooldamp in de boog te brengen (electroden van vrij grote diameter; zie Fig. 1).
- door zo weinig mogelijk materiaal door de boog te verdampen.

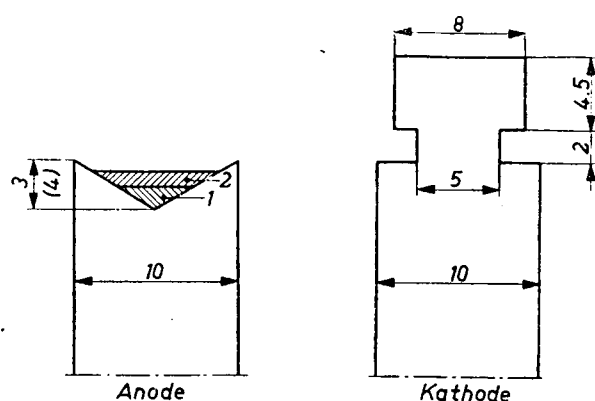


Fig. 1. Vorm en afmetingen (in mm) van de toegepaste grafietelectroden. Lengte 30-35 mm.

Gebleken is, dat een voorbereiding, waarbij 5 mg analyse-materiaal gebracht wordt in een conische holte (3 mm diep) van een grafietelectrode (diameter 10 mm), op redelijke wijze aan bovengenoemde eisen voldoet. Teneinde moeilijk verdampbare stoffen te kunnen analyseren wordt genoemde electrode als anode gekozen, daar de anode-brandvlektemperatuur hoger is dan die van de kathode.

Aan de bovengenoemde bezwaren tegen *Harvey's* methode is, zoals al dadelijk blijken zal, voldoende tegemoetgekomen, indien we nu nog de *snelheid* van *verdamping* enigszins in de hand hebben. Het is gebleken, dat als deze $< \text{ca. } 1 \text{ m/sec}$ is, de reproduceerbaarheid der analyses voldoende te achten is. We kunnen drie gevallen onderscheiden:

- de snelheid van verdamping is „practisch oneindig groot”, d.w.z. het materiaal spat weg! Dit komt voor bij vijsels van verschillende staalsoorten, zo ook bij verschillende oxydische verbindingen. Door mengen met koolpoeder wordt het spatten onderdrukt.
- van vluchtige materialen met als voornaamste bestanddelen Pb, resp. Ag, Cu, Sb, enz. wordt de verdampingssnelheid voldoende geremd door bedekking met een laagje van zuiver kwarts *boven* het materiaal aan te brengen. Op soortgelijke wijze werkt BaCO_3 , dat waarschijnlijk door vorming van BaMoO_4 , de verdamping van MoO_3 voldoende blijkt te vertragen.
- de verdamping van weinig vluchtige materialen kan op verschillende wijzen gestimuleerd worden:
 - door toevoeging van nikkelpoeder, dat *onder* het te onderzoeken materiaal in de conische holte van

de anode wordt gebracht. Op deze wijze kunnen Nb, W, V, enz. in staal bepaald worden. De werking van het nikkel, dat bij 3000°C kookt, kan vergeleken worden met die van een stoomdestillatie of beschreven worden als een „Mitführungsverfahren” (meeslepen).

- door toevoeging van BaCO_3 kunnen niet-geleidende verbindingen, zoals TiO_2 en ZrO_2 (met bovendien een hoog kookpunt) gemakkelijk tot volledige verdamping gebracht worden. Er vormt zich waarschijnlijk BaTiO_3 resp. BaZrO_3 , dat voldoende geleiding bewerkstelligt en volledige verdamping waarborgt.
- Een bijzonder geval, nl. dat van onvolledige bevochtiging, doet zich voor bij gesmolten Al_2O_3 , dat zich tijdens het branden van de boog in de vorm van een bolletje snel rondbeweegt in de conische holte; in de meeste gevallen springt het uit de anode weg. Door toevoeging van boorzuur*), waarin het Al_2O_3 oplost**), wordt de vorming van zulk een bolletje voorkomen en spreidt de massa zich over het kooloppervlak uit, vanwaar het langzaam, regelmatig en volledig verdampt.

De verdampingssnelheid is niet alleen van belang voor de excitatie, maar ook voor de mate van *zelfabsorptie* in de koudere buitenzijde van de boog. Bij een betrekkelijk snel verdampende stof bevindt zich gedurende korte tijd een grote hoeveelheid damp, van dat materiaal afkomstig, in de boog en de kans op zelfabsorptie kan dan vrij groot zijn. Door de verdampingssnelheid te verminderen wordt deze zodanig beïnvloed, dat in de vergelijking

$$C^n = K \times J \quad (1)$$

C = concentratie van het desbetreffende element;
 J = intensiteit — eigenlijk lichthoeveelheid — uitgedrukt in een bepaalde vaste maat;
 K = evenredigheidsfactor, $= C$ voor $J = 1$;
 n = maat voor zelfabsorptie; $n \leq 1$;
de exponent n gelijk is aan 1. Behalve de verdampingssnelheid heeft de keuze van spectraallijnen invloed op de bevonden graad van zelfabsorptie: kies lijnen afkomstig van overgangen zo hoog mogelijk in het termschema gelegen, d.w.z. lijnen met geringe zwarting.

Tabel I laat enkele voorbeelden zien van K -factoren, bepaald in verschillende matrices.

Tweede Gedeelte.

De intensiteitsmeting van spectraallijnen.

Het visueel vaststellen van een bepaalde lijnzwarting heeft zich op ons laboratorium ontwikkeld, uitgaande van de bij de röntgenanalyse gebruikelijke schattingsmethode (zeer sterk, sterk, matig, zwak, zeer zwak), via één, waarbij genoemde beoordelingen meer duidelijk voor ogen gesteld werden door middel van een

*) Verschillende toevoegingen zijn zodanig gekozen, dat zij de boogtemperatuur zo weinig mogelijk beïnvloeden (hoge ionisatiespanning: Ni 7.6 V, B 8.3 V; Si 8.1 V; Ba met een ionisatiespanning van 5.2 V verlaagt de temperatuur niet merkbaar tengevolge van zijn relatief langzame verdamping. Vgl. mijn voordracht te Münster).

**) In dergelijke gevallen is het goed gegevens van de analytische chemie te raadplegen: Al_2O_3 wordt nl. „ontsloten” door smelten met soda en borax.

vijftal op een papier getekende lijnen, tot de hierna te omschrijven wijze van werken met behulp van een zgn. s.p.d.-schaal (standard - paper - density - scale). Deze bestaat uit een strookje fotografisch papier, waarop een 25-tal lijntjes zijn afgedrukt, die een toenemende zwarting laten zien. Deze schaal is geijkt door vergelijking met een honderdtal zorgvuldig gemicrofotometreerde spectraallijnen, waarbij voor de ondergrond van het spectrum is gecorrigeerd. Het oog blijkt merkwaardig gevoelig te zijn voor zwartingen variërende van 0.03 tot 0.4 à 0.5.

Het is interessant om na te gaan, hoe de s.p.d.-schaal, waarvan een lijn een gelijkzwarte indruk op het oog maakt als de daarnaast gelegen spectraallijn (op een scherm van een vergrotingsapparaat geprojecteerd) voor de ondergrond van het spectrum corrigeert.

45° — vooral voor de lage zwartingen — loopt, geldt

$$D_{1+0} \neq D_1 + D_0 \quad . \quad . \quad . \quad (3)$$

In een groot aantal gevallen echter mag bij benadering (met een afwijking van ca. 10 %) deze ongelijkheid verwaarloosd worden, zodat indien het oog waarneemt, dat

$$D_{\text{spd}} = D_{s(w)} = D_{1+0}$$

geldt volgens (2) en (3) $D_s + D_0 = D_1 + D_0$ of of $D_s = D_1$.

Daar D_s te voren „geijkt” is, d.w.z. een bepaalde intensiteit representeert, is deze gelijk aan de I van formule (1).

Opmerking. Het is van belang de toevallige samen-

Tabel I.
K-factoren bepaald in matrix:

Nevenbestanddeel λ Å	Zn (9.4)	W (8)	Fe (7.8)	Cu (7.7)	Ni (7.6)	Al (6.0)	Glas (5-8)	Ba (5.2)	(Na) (5.1)
As (11.5) 2780			.14	.16			.11		
Sb (8.5) 2598				.029		.028			
" " 2878				.092		.095			
Si (8.1) 2507		.016	.017	.014	.016	.016			
W (8) 2947			1.6		1.4				
Fe (7.8) 3020	.01	.01			.01				.01
Mg (7.6) 2779	.03				.03			.03	
Ni (7.6) 2993			.095	.094					
Nm (7.4) 2933		.04	.035				.033		
Sn (7.3) 3175			.01	.01					
Ti (6.8) 3242			.016			.016	.017		
Cr (6.7) 2677			.048			.049			
" " 2816			.22			.19			
" " 2732			.59		.55				
Al (6.0) 3082		.011	.011	.012	.01		.012		

De tussen () geplaatste getallen geven de desbetreffende ionisatiespanningen aan, uitgedrukt in Volts.

De waargenomen zwarting van de s.p.d.-schaallijn valt in twee delen uiteen, is nl. de som van de zwartingen van de s.p.d.-schaallijn en van de ondergrond naast de spectraallijn. Deze zwartingen zijn additief.

De sommering is als volgt in te zien: Zij D_s de zwarting van de s.p.d.-schaallijn, $D_{s(w)}$ de waargenomen zwarting van de s.p.d.-schaallijn, welke groter is dan D_s tengevolge van D_0 , en D_0 die van de ondergrond, door welke het licht afkomstig van het lampje van het vergrotingsapparaat verzwakt wordt en waarvoor geldt:

$D_0 = \log I/I_1$; (I = de intensiteit van het op de plaat vallende licht; I_1 = die van het doorgelaten licht). Dit doorgelaten licht veroorzaakt op de s.p.d.-schaallijn een reflectie-intensiteit I_r , volgens:

$$D_s = \log I/I_r$$

Het quotient I_1/I_r is als volgt te onderscheiden:

$$D_s = \log I/I_r = \log (I_1/I_r) \times (I/I_1) \times (I_1/I) = \log I/I_r - \log I/I_1 = D_{s(w)} - D_0, \text{ zodat } D_{s(w)} = D_s + D_0 \quad . \quad . \quad . \quad (2)$$

De zwarting van de spectraallijn is tot stand gekomen doordat (continu) licht, dat de ondergrond veroorzaakt, en licht, dat de eigenlijke intensiteit van de spectraallijn representeert, tezamen een zwarting D_{1+0} op de fotoplaat veroorzaakten. Waar bij dit fotografische proces intensiteiten additief zijn en de karakteristieke kromme, die het verband tussen zwarting en intensiteit aangeeft, niet onder een hoek van

loop van omstandigheden betreffende de meting van *zwakke lijnen* te vermelden, waar deze preferentie verdient teneinde het effect van zelfabsorptie in de boog zo veel mogelijk te vermijden (1e gedeelte van deze voordracht; vgl. 1) en waar het de grootste gevoeligheid van het oog betreft bij het vergelijken van geringe zwartingen (2e gedeelte van de voordracht).

Derde Gedeelte.

Practische resultaten.

In het algemeen wordt het spectrum eerst onderzocht op de aanwezigheid van verschillende elementen (qualitatief onderzoek); daarna worden lijnzwartingen microfotometrisch vastgesteld en met behulp van te voren vastgestelde ijk-krommen concentraties bepaald (quantitatief onderzoek). Door het gebruik van de s.p.d.-schaal vallen het kwalitatieve en het quantitative onderzoek samen; het is n.l. uiterst eenvoudig om tijdens het kwalitatieve werk met de s.p.d.-schaal intensiteiten te meten. *De duur van een analyse* zij aan de volgende voorbeelden gedemonstreerd:

chromium nikkelstaal	2 uur (analyse in tweevoud)
magneetstaal	3 uur („ in viervoud)
carbonaatmengsel van	
Ba, Ca en Sr	1½ uur („ in tweevoud)
glazen (10 elementen)	4 uur („ in tweevoud)

Genoemde tijden kunnen als volgt onderverdeeld worden:

van de tijd van 4 uur (analyse van een glas) is
 7 % nodig voor het prepareren der elektroden;
 11 % „ „ het opnemen, ontwikkelen, enz.
 50 % „ „ het meten en
 32 % „ „ het berekenen van de uitkomst.

De nauwkeurigheid per lijnmeting bedraagt 5—10 %. Stel, dat 2 lijnen per element gemeten worden en dat de opname in duplo geschied is, dan bedraagt (aangenomen een fout van 10 %; 2 lijnen in duplicaat-spectra gemeten) de fout $10/\sqrt{2} \times 2 = 5\%$. Door n lijnen te meten bedraagt deze $10/\sqrt{2} \times n\%$.

Men kan deze n lijnen in n spectra meten indien de grootste fout schuilt in de reproduceerbaarheid van de opname of — zoals normaal geschiedt — in 2 spectra.

Tabel II.
Enige meetresultaten.

Materiaal	Gem. aantal lijnmetingen per element	Stand. afwijking	
		Berekend	Gevonden
18-8 Cr-Ni-staal	8	$5/\sqrt{8} \approx 20\%$	$1-2\frac{1}{2}\%$
Magneetstaal (50 Fe; 25 Co; 15 Ni; 8 Al)	10	$5/\sqrt{10} \approx 1\frac{1}{2}\%$	$1\frac{1}{2}-2\frac{1}{2}\%$
Carbonaatmengsel van Ba (40) Sr (35), Ca (25)	6	$5/\sqrt{6} \approx 20\%$	$1-4\%$

Tabel II laat enige meetresultaten zien, uitgevoerd door een geroutineerde analyst, die intensiteiten met een gem. nauwkeurigheid van 5 % mat.

Litteratuur:

- Slavin, M., Ind. Eng. Chem. Anal. Ed. 10, 407 (1938).
 Nachtrieb, N. H., Principles and practice of spectrochemical analysis. New York 1950 (in het bijzonder pp. 245—251).
 Harvey, C. E., A method of semi-quantitative analysis. Glendale, California, 1947.
 Addink, N. W. H., A rapid and accurate method of measuring line intensities in spectrochemical analysis. Spectrochimica Acta 4, 36 (1950).
 Smit, J. A., Het verkrijgen en meten van constante hoge temperaturen. Diss. Utrecht 1950.
 Ahrens, L. H., Spectrochemical analysis. Cambridge (Mass.) 1950.
 Addink, N. W. H. en Groot, W. de, Spectrochemische analyse. Handelingen XXXIle Nederl. Nat. en Geneesk. Congres 1952; blz. 73.
 Addink, N. W. H., Quantitative spectrochemical analysis by means of the direct current carbon arc. Part I. General Methods. Rec. trav. chim. 70, 155 (1951).
 Addink, N. W. H. en Groot, W. de, Spectrochemische Analyse. Philips tech. T. 12, 341 (1950).
 Smith, D. M., Summarized proceedings of the third international spectroscopy colloquium. Hoddesdon, September 1952. Brit. J. Appl. Phys. 3, 369 (1952).
 Addink, N. W. H., Quantitative spectrochemical analysis by means of the constant temperature D.C. carbon arc. Spectrochim. Acta 5, 495 (1953).

Discussie:

Dr. Deinum merkt op, dat bij het ontstaan van het boog-spectrum de chemie nog wel een rol speelt; bij het vonk-centrum is het temperatuurniveau zo hoog, dat de „chemie” geen rol meer speelt. Dit is wel het karakteristieke verschil tussen boog- en vonkmethode. Voor metallische elektroden zal zijns inziens een vonkmethode te verkiezen zijn.

Antwoord: Zolang de fasenleer tot de chemie (zij het dan ook fysische chemie) gerekend wordt, is de „chemie” ook bij de vonk van betekenis (denk bijv. aan selectieve destillatie van vluchtiger bestanddelen uit het gebied, waar de vonk-brandvlek het materiaal zelfs tot smelten brengt).

De heer Rietveld stelt enige vragen n.a.v. het sommeren van lijn- en ondergrondzwarting, terwijl in formule (1) sprake is van intensiteit; voorts informeert hij naar de gevoeligheid in verband met het materiaalverbruik.

Antwoord: Bij hetijken van de s.p.d.-schaal zijn de zwartingen reeds via de karakteristieke kromme van de gebruikte fotografische emulsie in intensiteit omgezet. De gevoeligheid is niet ad infinitum op te voeren door groter materiaalverbruik; ook de ondergrond neemt dan toe (zie verder Harvey's Semi-quantitative Analysis, blz. 12 en de hierna volgende opmerking van Dr. Smit).

Dr. J. A. Smit stelt de volgende vragen:

1. Is experimenteel nagegaan of de zwartingen van s.p.d.-schaal en spectrum (continuum) inderdaad additief zijn? Voor extincties, die uit zuivere absorptie bestaan, voorspelt de theorie additiviteit, maar een fotografische zwarting vertoont ook sterke verstrooiing.
2. Waarom werd voor de „stoomdestillatie” nikkel gebruikt? Het nikkel-spectrum is lijnenrijk en zal dus vaak storen.

Tevens maakt Dr. Smit de volgende opmerking naar aanleiding van een vraag over de gevoeligheid van de boog vergeleken met de vonk: De mogelijkheid om een zwakke lijn nog te meten wordt uiteindelijk beheerst door de sterkteverhouding van lijn tot continue achtergrond. De verhouding der gevoeligheden bij boog en vonk hangt dus niet alleen af van de verhouding der lijnsterkten, maar ook van die der achtergronden.

Op de eerste vraag antwoordt Spr., dat hij doende is de grenzen voor het adderen van zwartingen van s.p.d.-schaallijn en ondergrond vast te stellen. Binnenkort hoopt hij hierover een nadere mededeling te kunnen doen.

Op de tweede vraag antwoordt hij, dat nikkel gekozen is om zijn betrekkelijk hoge kookpunt 3000°C . Wil men bijv. W, Nb enz. uit staal tot verdamping brengen dan is een stof met relatief laag kookpunt reeds verdampt voor dat deze zijn „meeslepende” werking kan oefenen. Lijnenrijkheid van het nikkel-spectrum en dientengevolge groter kans op coincidentie van spectraallijnen blijken niet hinderend te zijn bij het gebruik van een spectrograaf met betrekkelijk grote dispersie, zoals de Hilger Large Quartz E 492.

De heer Agterdenbos vraagt:

1. Waartoe dient de speciale vorm van de kathode?
2. Hoe nauwkeurig moet de ca. 1 mm brede spleet voor het midden van de boog aangebracht worden?

Antwoord:

1. De vorm van de kathode, zoals door Fig. 1 is voorgesteld, wordt in het algemeen gekozen om het „klimmen” van de boog tijdens het branden tegen te gaan. Op de kathode toch zetten zich destillatieproducten af, waardoor het mogelijk is, dat daar ter plaatse electronen gemakkelijker geleverd kunnen worden dan van de onderzijde der kathode, waar zij uitsluitend thermisch geëmitteerd kunnen worden (denk bijv. aan de werking van oxyde-kathoden in radiobuizen).
2. De lichtbronspleet is tussen lichtbron en spectrograaf geplaatst a. om het continue licht van de gloeiende elektroden weg te nemen, b. kathode- en anode-licht, van de boog afkomstig, te elimineren. Daar bij een boog lengte van 9 mm een traject van enige mm in de buurt van het midden van de zuil bestaat van constante temperatuur, is de nauwkeurigheid van plaatsing niet van grote betekenis, mits deze plaatsing constant gehouden wordt. (Een plaatsing iets boven het midden bijv. $\frac{1}{2}$ à 1 mm — dus naar de kathode toe — is verkieslijk, zulks in verband met onlangs waargenomen verschillen in verdampingssnelheid).

Quantateller en spectraal-analysator

door Chr. Smit

535.322.1

(Fysisch Laboratorium der Rijksuniversiteit, Utrecht)

Een tweetal opstellingen, in het Fysisch Laboratorium te Utrecht ontwikkeld voor photo-electrische spectrometrie, worden behandeld, nl. 1e. de Spectraalanalysator en 2e. de Quantateller. Ingegaan wordt op die eigenschappen van de gebruikte photomultiplicatorbuizen die de gevoeligheid en de meetnauwkeurigheid van de opstelling begrenzen. De beide apparaten worden vergeleken en de meetresultaten van de Spectraalanalysator vermeld. Deze omvatten o.a. gegevens over een selectief verdampen van Cu/Ag-mengsels.

§ 1. Principe.

Het algemene principe voor opstellingen voor photo-electrische spectrometrie is:

1. men heeft een lichtbron waarin de atomen van de te onderzoeken stof geëxciteerd worden,
2. een spectraalapparaat,
3. een systeem van uittreedspleten om de gewenste spectraallijnen af te zonderen (2 en 3 samen vormen dus een monochromator),
4. een of meer photomultiplicatorbuizen die het lichtsignaal omzetten in een elektrisch signaal,
5. een electronische apparatuur om deze elektrische signalen te meten en te vergelijken.

§ 2. De lichtbron.

Het uitgangspunt van het onderzoek was het bepalen van sporenelementen in niet-geleidende monsters. De aangewezen lichtbron hiervoor leek in navolging van Mitchell¹⁾ de gelijkstroomboog. Het fluctueren van deze lichtbron o.a. door de onregelmatige convectiestroom, en het ongelijkmatig verdampen van het monster blijkt een van de grootste foutenbronnen te zijn. Vandaar de pogingen om deze, door stabilisatie van de boog in navolging van Aarts⁸⁾, te verminderen.

§ 3. Het spectraalapparaat.

Als spectraalapparaat is een Hilger-medium kwartsprisma spectrograaf gebruikt. De dispersie hiervan is echter vrij klein, wat tengevolge heeft dat de lijn-achtergrond verhouding tamelijk ongunstig is terwijl ook de techniek van het maken en instellen van een uittreed-spletensysteem moeilijk is. De gemaakte opstellingen dienden voornamelijk voor het beproeven van het photo-electrische detectiegedeelte. Lijnenrijke spectra werden dan ook niet onderzocht. Metingen van de intensiteitsverhouding van Cu en Ag lijnen waren echter wel mogelijk. Voor een definitief apparaat is, indien men een meer algemene toepassingsmogelijkheid wenst, een spectraalapparaat met veel grotere dispersie noodzakelijk, bijv. de grote 4-prisma Fuess spectrograaf die in het meest gebruikte golflengtegebied een 10 x grotere dispersie heeft van 1 Å/mm en tevens lichtsterk is. Ook een lichtsterk rooster komt in aanmerking.

§ 4. De photomultiplicatorbuis.

Daar de photomultiplicatorbuis de meest gevoelige lichtdetector is die beschikbaar is, wordt deze algemeen gekozen om lichtsignalen in elektrische om te zetten. In een photomultiplicatorbuis worden door het photo-effect een aantal electronen uit de kathode

vrijgemaakt, dat bij een aantal opvolgende botsingen met tussenelectroden (dynodes) door het secundaire emissie effect telkens met een factor van ongeveer 4 vermenigvuldigd wordt zodat bij de anode één photo-electron aangegroeid is tot een wolk van ongeveer 1 000 000 electronen. We kunnen nu de lichtstroom op twee wijzen meten. Men kan de spanningspulsen die ontstaan bij de vrijwel gelijktijdige aankomst van de electronen van één wolk tellen met behulp van electronische hulpmiddelen zoals die bij scintillatietellers gebruikt worden. Zo bepaalt men dus het aantal in een bepaalde tijd vrijgemaakte photo-electronen, en vindt dan een getal dat evenredig is met het aantal in die tijd op de fotokathode gevallen lichtquanta (principe van de quanta-teller⁷⁾). Deze methode meet dus automatisch integrerend over de tijd. We kunnen ook de lading van de anode als een min of meer uitgesmeerde stroom laten afvloeien en deze stroom meten. In dit geval wordt dan „momentaan” gemeten, (principe van de spectraalanalysator). Van de mogelijkheid deze momentane meetmethode om te zetten in een integrerende hebben wij geen gebruik gemaakt.

Gebruik werd gemaakt van buizen van het type R.C.A. IP28²⁾ 6). Deze zijn van het electrostatisch gefocusserde type. Verder zijn ze klein en gemakkelijk te monteren en relatief goedkoop, terwijl zij toch een grote versterkingsfactor en een vrij gevoelige fotokathode hebben. De IP28 is gevoelig voor ultraviolet, wat voor ons doel nodig is. De eigenschappen van een aantal van deze buizen zijn nader onderzocht. Hierbij deden zich de volgende vragen voor:

1. Is het emissievermogen van de fotokathode constant in de tijd?
2. Is het emissievermogen over het hele oppervlak van de fotokathode gelijk?
3. Is de inwendige versterkingsfactor constant in de tijd?
4. Door welke andere oorzaken dan het photo-effect kunnen electronen uit de fotokathode vrijgemaakt worden en zo aanleiding geven tot het optreden van een donkerstroom?
5. Spelen, daar we met eindige aantallen photo-electronen, en dus ook ladingspulsen, te maken hebben, fluctuatievervalsingen een rol?
6. Wanneer gaan vermoeidheidsvalsingen optreden?

Ad 1 en 3. De meeste multiplicators verouderen langzaam in de loop der tijd, zodat bijv. na een jaar gebruik de gevoeligheid aanzienlijk veranderd kan zijn. Daar dit verouderen niet voor alle multiplicators gelijk is, is het gewenst de metingen hiervan onafhankelijk te maken door 1e. relatief te meten en 2e.

indien mogelijk de verschillende signalen met dezelfde multiplicator te meten.

Ad 2. De gevoeligheid op verschillende punten van de kathode verschilt vaak aanzienlijk zodat bij een scherp beeld van een lijn de instelling zeer kritisch wordt. Het beste wordt dit vermeden door de collimatorlens op de fotokathode af te beelden.

Ad 6. Voor vermoeidheid heeft men niet bang te zijn mits de lichtintensiteit gering is en de spanning over de multiplicator niet te hoog gekozen wordt. Immers, bij de R.C.A. buizen raakt het eerst de voorlaatste dynode overbelast.

Ad 4. De donkerstroom bestaat voornamelijk uit 3 componenten, nl.

- a. Ohmse lek. Bij een methode die vrijgemaakte electronen telt wordt deze niet gedetecteerd. Ook bij een stroom-metende methode kan deze vermeden worden indien men een wisselstroommethode kiest.
- b1. Thermische emissie, voornamelijk van de fotokathode, doch ook van de lagere dynodes.
- b2. Veldemissie of koude emissie. Indien door microscopische uitsteeksels de veldsterkte plaatselijk zeer groot wordt, kan de uittree-potentiaal zover verlaagd worden dat de electronen het metaal kunnen verlaten: b^1 en b^2 zijn principieel eigenlijk niet te scheiden. Men kan ook spreken van de invloed van het veld op de thermische emissie. Dit gecombineerde effect kan men laag houden door de spanning over de dynodes zo laag mogelijk te kiezen ⁴⁾. In het algemeen zal dan koelen overbodig zijn.
- c. Eventueel nog aanwezige gasionen worden naar de kathode terugversneld en maken daar door secundaire emissie groepjes electronen vrij, die dus aanleiding geven tot opvallend grote ladingspulsen aan de uitgang. Dit verschijnsel begint bij tal van multiplicators al bij spanningen van 70 V per trap op te treden en wordt bij 100 V opvallend. Dit is lang voordat de multiplicator instabiel wordt door de eveneens met deze ionen samenhangende terugkoppeling. Ook dit is een reden de spanning laag te houden.

De effecten b en c geven een pulshoogteverdeling zoals in fig. 1 voorgesteld wordt. Vergelijken bij die van een lichtsignaal zien we, dat door de bijdragen van de hogere dynodes de kromme steiler loopt, zodat we, door de pulsen beneden een bepaalde grootte niet mee te tellen (discrimineren), een zo gunstig mogelijke signaal/donkerstroom verhouding kunnen maken.

Ad 5. We moeten onderscheid maken tussen de eigenlijke statistische fluctuaties tengevolge van de eindigheid der aantallen en de overige variaties. Bij de telmethode spelen de eerste door de lange meettijd nauwelijks een rol (Bij een meettijd van 3 min en 1000 pulsen/sec is de te verwachten relatieve fluctuatie $\sqrt{N}/N = 1/4\%$). Hinderlijker zijn dan echter de overige variaties. Bijv. is gebleken dat de donkerstroom onder invloed van tal van oorzaken op onregelmatige wijze en langdurig kan verlopen. Van belang zijn o.a. schommelingen in de kamertemperatuur en langdurige rust of overbelichting van de fotokathode. Men blijft hierdoor altijd enigszins in het

onzekere over de correctie die voor deze donkerstroom aangebracht moet worden. Indien we aannemen dat die correctie tot op 10 % mogelijk is en we op 1 % nauwkeurig willen meten moet het kleinste te meten signaal, d.i. de spectrale achtergrond, $10 \times$ deze donkerstroom zijn. Door de genomen maatregelen van gunstig discrimineren en lage multiplicatorspanning blijkt hieraan gemakkelijk te voldoen.

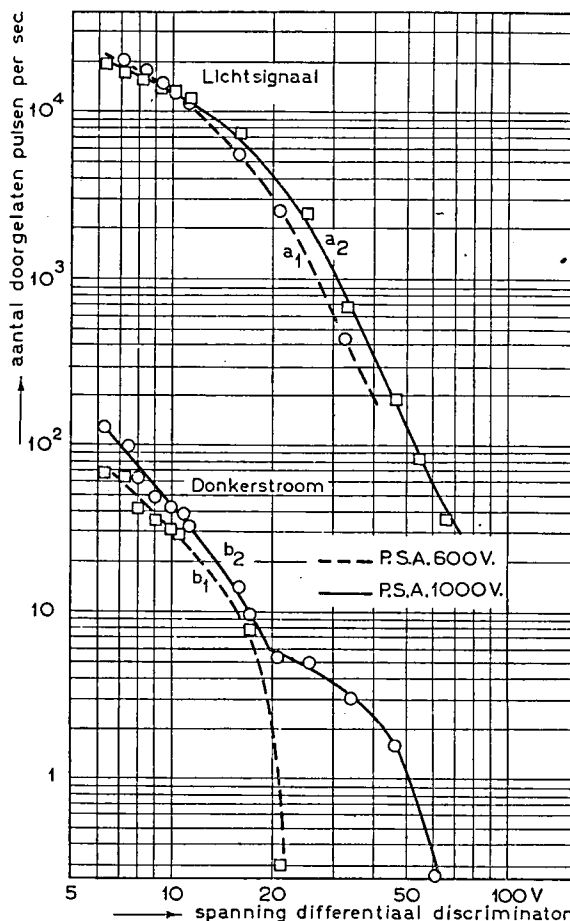


Fig. 1. Puls grootteverdeling voor:

- a_1 een lichtsignaal bij lage P.S.A. spanning, a_2 idem bij hoge spanning;
 b_1 de donkerstroom bij lage P.S.A. spanning, b_2 idem bij lage spanning.

De toeneming van de inwendige versterking van de multiplicator bij hogere spanningen is gecompenseerd met de na-versterking. Duidelijk is bij hogere P.S.A. spanningen de toeneming van de donkerstroom te zien en het optreden van ionenpulsen.

Bij een direct metende methode, dus bij een instrument met korte aanwijstijd van ca. 1 sec spelen de statistische fluctuaties wel een rol ^{3) 6)}. Het is nl. zo dat bij gebruik van een wissellicht-methode wel de donkerstroom zelf geëlimineerd is maar dat zijn fluctuaties, voor zover ze liggen bij dezelfde frequentie als de onderbrekingsfrequentie van het lichtsignaal, wel zichtbaar zijn. Het kwadratisch gemiddelde van de afwijking van de gemiddelde aanwijzing wordt gegeven door $2aeig\Delta f$ waarin e = lading electron i = grootte primaire stroom, (photo + thermostroom), Δf = door de meetapparatuur doorgelaten breedte van de frequentieband, a = een constante van de orde 1 (veroorzaakt door een aantal oorzaken) en g = de versterkingsfactor.

Bij een signaal ter grootte van 10^4 electronen/sec geeft dit een fluctuatie van ca. 1 %. Experimenteel

kon de constante a bepaald worden. Deze blijkt van de frequentie waarmee het lichtsignaal onderbroken wordt af te hangen en is bij 50 Hz ongeveer 5%). Voor lagere frequenties neemt die toe, voor hogere nadert hij tot 1.5. Deze laatste waarde is te verklaren uit het statistische karakter van de secundaire emissie en uit focussatie-verliezen. Het toenemen van de fluctuaties bij lagere frequenties noemt men het Flicker-effect. Een wissellicht-methode is bij 50 Hz dus ongeveer $2 \times$ gevoeliger dan een tel-methode. Het is echter ook daar mogelijk continu voor de donkerstroom te corrigeren, nl. door deze over een afzonderlijk kanaal te meten en af te trekken. Verder speelt bij een direct metend instrument ook de Johnson-ruis van de koppelweerstand een rol. Dit is de door de Brown-beweging veroorzaakte spanningsfluctuatie aan de uiteinden van een weerstand en wordt gegeven door $(\Delta v)^2 = 4 R k T \Delta f$. Hierin is: $(\Delta v)^2$ het kwadratisch gemiddelde van de afwijking van de spanning van zijn gemiddelde, R = weerstand, k = constante van Boltzmann, T = absolute temperatuur en Δf is weer de bandbreedte van het doorgelaten signaal. Daar de gemeten spanning volgens de wet van Ohm evenredig is met R en $(\sqrt{(\Delta v)^2})$ met $\sqrt{R}$ is de signaal/ruis verhouding dus ook evenredig met $\sqrt{R}$, dus kan bij keuze van een voldoende grote R deze Johnson-ruis klein gemaakt worden t.o.v. de boven besproken schroot-ruis, mits de inwendige versterkingsfactor niet al te laag gekozen is. Aan de eis dat de schroot-ruis van de thermische electronen nog juist groter is dan de ruisbijdrage van de koppelweerstand is gemakkelijk te voldoen. Verdere inwendige versterking heeft echter geen zin en kan beter in een naversterker gebeuren.

§ 5. De Spectraal-analysator.

Het principe hiervan is door Milatz aangegeven en

door Boeschoten verwezenlijkt ^{4) 5)}. Hierbij wordt getracht aan alle bovengenoemde eisen te voldoen door gebruik te maken van een optische brugschakeling, waarbij de electronica alleen als nul-instrument dient (zie fig. 2).

Het is een methode met een interne standaard waarbij twee lijnen, bijv. een Cu en een Ag lijn vergeleken worden. Het Cu en het Ag licht wordt afwisselend onderbroken door het schijfje van een 50 Hz modulator, die er twee bloksignalen van maakt die tegengestelde phase hebben. Het somsignaal wordt door de multiplicator omgezet in een gelijkstroompje ter grootte van het kleinste signaal en een daarop gesuperponeerd wisselstroompje waarvan de amplitudo bepaald is door het verschil in sterkte van beide lichtbundels zoals die door de multiplicator worden waargenomen. Het gelijkstroompje wordt niet, het wisselstroompje wel versterkt en, of gedetecteerd door een wisselstroomgalvanometer of, na nogmaals versterkt te zijn, gebruikt voor het aandrijven van een servomotor. Deze verschuift optische verzwakkers die in beide lichtbundels aangebracht zijn zolang tot het wisselsignaal nul geworden is. Dan zijn beide intensiteiten op de multiplicator gelijk. Uit de compensatiestand van de verzwakkers die op een schaalverdeling af te lezen is volgt nu de verhouding van de onverzwakte intensiteiten van beide lijnen en, na ijking, het Cu gehalte in het monster.

§ 6. De Quantateller.

Het principe hiervan is door J. A. Smit aangegeven en wordt door C. Smit verder uitgewerkt ^{7) 8)}. Ook bij deze opstelling wordt het licht dat uit beide uittreespleten valt door een wissellicht-schijfje zo onderbroken dat de Cu en de Ag lijn afwisselend gedurende $1/100$ sec op de fotokathode vallen. Hier worden photo-electronen vrijgemaakt waarvan het aantal op hun weg door de multiplicator aangroeit tot een wolk

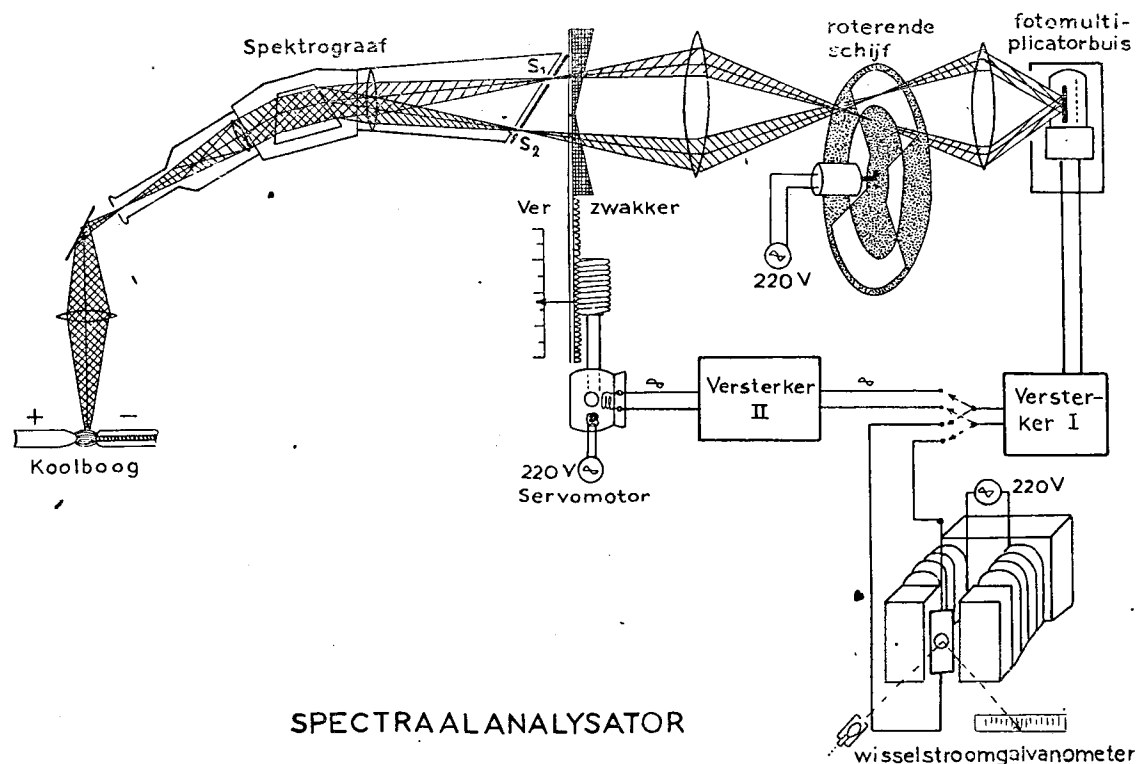


Fig. 2. Principeschema van de spectraalanalysator.

donkerstroom automatisch afgetrokken, waardoor de van één miljoen electronen. Deze stroomimpulsen worden door een meetweerstand omgezet in spanningspulsen. Hierbij moet deze weerstand zo gekozen worden dat de R.C. tijd van de combinatie anode en weerstand groter is dan het verschil in looptijd der

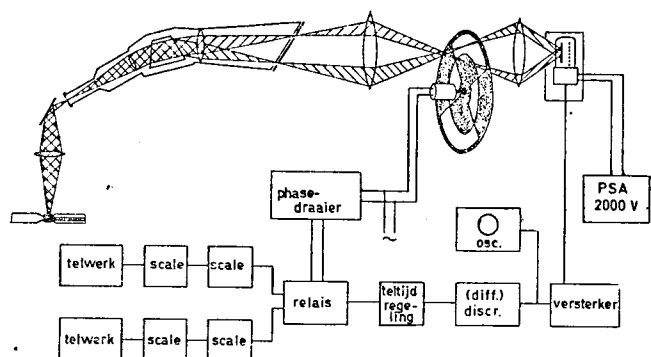


Fig. 3. Principeschema van de quantateller.

electronen (deze is 10^{-9} sec, de anodecapaciteit $C = 4 \cdot 10^{-12}$ F dus R moet groter zijn dan 1000 Ohm). Anderzijds mag de R ook niet te groot gekozen worden. De R.C. tijd moet nl. klein zijn t.o.v. de gemiddelde afstand van twee opeenvolgende pulsen, daar anders de pulsen elkaar gaan beïnvloeden en de telsnelheid (het getelde aantal per sec) niet meer evenredig is met de lichtintensiteit.

Deze spanningsstoten worden via een kathodevolger toegevoerd aan een snelle versterker (stijgtijd $0.5 \mu s$) waarna het signaal een discriminator passeert die zo afgesteld is dat enerzijds een zo gunstig mogelijke signaal/donkerstroom verhouding verkregen wordt terwijl anderzijds de gehele aantallen zo groot gehouden worden dat geen last van statistische fluctuaties wordt ondervonden. Dezelfde wisselstroom die de motor van het wissellichtschijfje aandrijft stuurt nu ook een omschakelmechanisme dat achter de discriminator is geplaatst en beurtelings gedurende 0.01 sec het signaal aan één stel scales (d.z. elektronische delers) en telwerk toevoert en dan weer aan het tweede stel, zodat de photo-electronen, vrijgemaakt door het zilverlicht, op het ene telwerk, die vrijgemaakt door het koperlicht, op het andere telwerk geteld worden. De verhouding van wat beide telwerken in een bepaalde tijd geteld hebben geeft zo direct de verhouding van de hoeveelheden licht die in die tijd door de spleten gegaan zijn. Als omschakelmechanisme bleek een door ons ontwikkelde elektronische schakelaar goed te voldoen.

De gevoeligheid van de opstelling bleek nu zo te zijn dat de spectrale achtergrond ongeveer 20 maal de donkerstroom is, zodat alleen die achtergrond begrenzend is voor wat we uiteindelijk zullen kunnen meten. In principe lijkt het mogelijk deze opstelling door gebruik te maken van wat ingewikkelder lichtonderbrekers en omschakelmechanisme en een dupliceren van de overige electronica uit te breiden tot een meer-kanalen-systeem, waarbij dus meer lijnen gelijktijdig gemeten kunnen worden. Indien men bovendien één kanaal kiest voor het meten van de achtergrond + donkerstroom, is ook de gevoeligheid waarschijnlijk nog aanzienlijk te verbeteren.

§ 7. Verschilpunten.

Enige specifieke verschilpunten tussen de quantateller en de spectraalanalysator zijn: 1. de wijze waar-

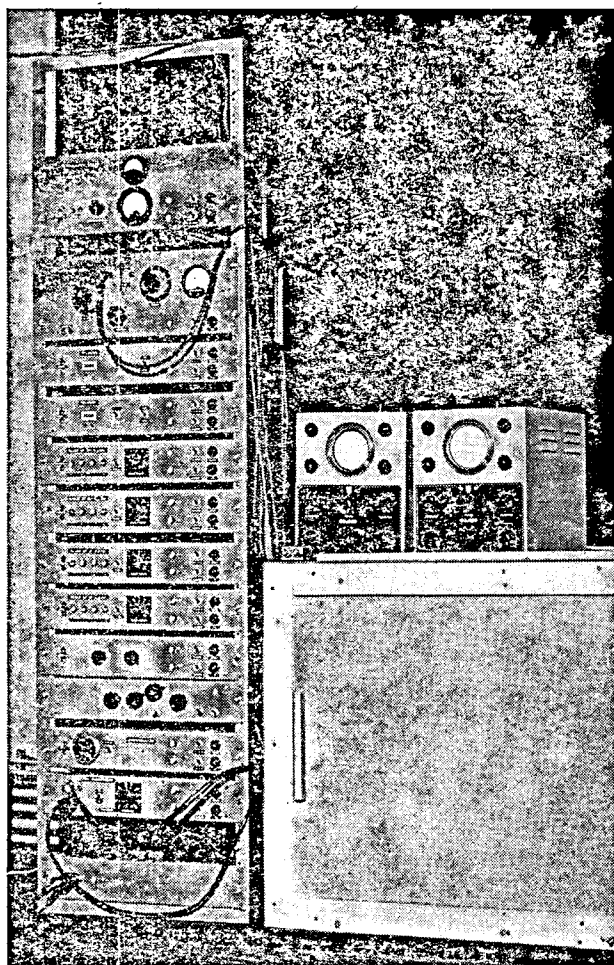


Fig. 4. Uiterlijk van het elektronisch gedeelte van de quantateller. De onderdelen zijn gestandaardiseerd en gemakkelijk verwisselbaar gemonteerd in een rek. Het optische gedeelte bevindt zich in de kast, rechtsonder.

op de photostroom gedetecteerd wordt, nl. als continue d.w.z. als uitgesmeerde stroom of door het tellen der afzonderlijke photoelectronen, dus een getal dat evenredig is met het aantal opvallende lichtquanta. 2. De teller geeft meer informatie doordat het de geïntegreerde intensiteiten van beide lijnen afzonderlijk levert. De spectraalanalysator geeft alleen de verhouding der intensiteiten. M.a.w. met de teller

kan men bepalen: $\frac{\int_0^T I(Cu) dt}{\int_0^T I(Ag) dt}$, met de spectraalanalysator $T^{-1} \int_0^T I(Cu)/I(Ag) dt$ en deze groot-

heden zijn alleen dan gelijk als de verdamping van Cu en Ag stationnair is. Wat dit betreft is de werking van de teller analoog aan die van de fotografische plaat. 3. Bij de teller is het in principe eenvoudiger een meer-kanalen-systeem te ontwikkelen en een correctiekanaal voor de achtergrond aan te brengen. 4. De spectraalanalysator is volledig onafhankelijk van storingen in het elektronisch gedeelte doordat het gebruik maakt van een optische brugschakeling. 5. Bij de spectraalanalysator wordt de

ondergrens van het te detecteren signaal iets lager ligt dan bij een quantateller zonder correctiekanaal.

§ 8. Resultaten met de spectraalanalysator.

Met het prototype dat al enige tijd in gebruik is werden, behalve een aantal fysische onderzoeken als bijv. temperatuurbepalingen van het boogplasma, vooral de nauwkeurigheid en gevoeligheid van de methode voor het bepalen van sporenelementen in niet geleidende monsters nagegaan.

Het ging hierbij om Cu bepalingen met Ag als interne standaard. Gebruikt werden de ultraviolette resonantielijnen Cu (3274) en Ag (3280) bij metingen met een kwartsspectrograaf, en Cu (5153) en Ag (5470) voor monsters met hoge concentraties bij metingen met een glasspectrograaf. Gevonden werden als nauwkeurigheden (relatieve standaard deviaties):

Constante lichtbron	½ %
30—5 % Cu	2—3 %
5—0.5 % Cu	6 %
0.5—0.02 % Cu	10 %

De reproduceerbaarheid van het apparaat inclusief de electronica is dus zeer goed: de nauwkeurigheid waarmee intensiteitsverhoudingen bepaald kunnen worden is 6 maal beter dan met behulp van de fotografische plaat. Ook heeft men geen last van de geringe grootte van het gebied waarin de zwarting van een fotografische plaat een lineaire functie is van de intensiteit. Deze grote nauwkeurigheid kan echter vooralsnog niet uitgebuit worden daar de fluctuaties in de boog (ca. 3 %?) en van de onregelmatigheden in het monster (ca. 9 %?) veel groter zijn. Het bleek ons dat vooral monsters van gering gehalte zeer moeilijk homogeen te mengen zijn.

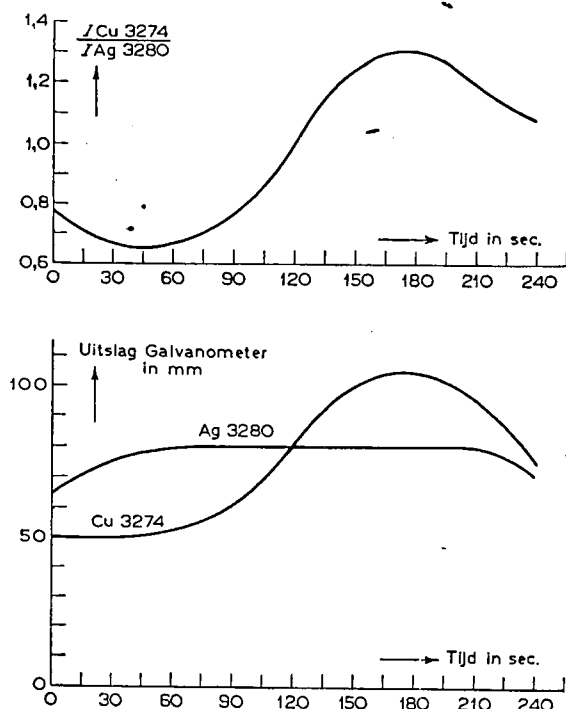


Fig. 5. Selectieve verdamping van een monster dat 2 % Ag en 2 % Cu bevat in Al_2O_3 milieu.

tuaties in de boog (ca. 3 %?) en van de onregelmatigheden in het monster (ca. 9 %?) veel groter zijn. Het bleek ons dat vooral monsters van gering gehalte zeer moeilijk homogeen te mengen zijn.

Een effect, dat ook bleek op te treden, is dat Cu en Ag niet geheel dezelfde verdampingssnelheid hebben. In het begin verdampt Ag het meest, en later haalt het Cu zijn achterstand in. De Cu/Ag verhouding vertoont dus op een zeker moment een duidelijk maximum. Door deze ongelijkmatige verdamping blijkt dat Ag voor Cu, ondanks het feit dat de bovenniveaux van de gebruikte lijnen zo dicht bij elkaar liggen, nog geen ideale interne standaard is.

Voor de bepalingen en ijkings kunnen nu 2 criteria gebruikt worden, nl.:

- de maximale intensiteitsverhoudingen.
- de gemiddelde intensiteitsverhoudingen.
(max. resp. gemidd. gedurende het verdampen van het monster).

Uit een daartoe ingesteld onderzoek bleek dat deze beide criteria zeer goed gecorreleerd waren. Natuurlijk moet men wel bij ijkings en bepaling het zelfde criterium hanteren. Indien zoveel stof beschikbaar is dat een langere electrode gevuld kan worden, ontstaat na ongeveer 4 minuten inbrandtijd een stationnaire toestand, zodat men dan b. goed gebruiken kan, waarbij men alleen middelt over waarnemingen tijdens deze stationnaire toestand.

Discussie:

Dr. J. A. Smit vraagt:

Zoals vermeld heeft de kamertemperatuur grote invloed op de donkerstroom. Mag men hieruit concluderen dat bij het meten van kleine lichtintensiteiten, waarbij de fotostroom van dezelfde orde van grootte is als de donkerstroom, het reeds belangrijk voordeel biedt de multiplicatorbuis te gaan koelen met ijswater (dus een koeling waarbij de technische bezwaren niet zo groot zijn als bij die met vloeibare lucht?).

Antwoord:

De afhankelijkheid van de thermische emissie van de temperatuur wordt gegeven door $J = \sum a_i T^2 \exp - W_i/kT$, waarbij de W_i de uitreedpotentialen van de verschillende delen van de fotokathode zijn (mozaïekstructuur) en de a_i evenredig met de bijbehorende oppervlakken zijn. Het grootste gedeelte van het oppervlak heeft een W_i van ≈ 1.5 e.v. en dit beheerst de emissie bij kamertemperatuur, zodat de emissie bij kamertemperatuur sterk van de T afhangt. Bij enige koeling gaan andere termen overwegen, nl. die met $W_i \approx 0.2$ e.v. Daardoor zal de reductie van de thermische emissie door koeling met ijswater toch niet bijzonder groot zijn.

Drs. C. Alkemade merkt op dat (ook) bij de quantateller fluctuaties in de discriminatorspanning geëlimineerd worden, tenzij deze fluctuaties een frequentie hebben van 50 Hz.

Dr. Addink vraagt:

- Is voldoende bewezen dat Ag als inwendige standaard juist is? Is er niet een selectief destillatie-effect?
- Hoe is de vorm der kathode?

Antwoord:

1. Het gedrag van Ag is dat van een, na een korte inbrandtijd gelijkmatig verdampende stof, zodat het aan de eisen, die men gewoonlijk aan een interne standaard stelt, voldoet. Temeer daar de excitatie-energie zo dicht bij die van Cu ligt zodat de intensiteitsverhouding nog maar in geringe mate van de temperatuur afhangt. De moeilijkheid ontstaat doordat het Cu zich sterk afwijkend gedraagt en pas na een lange tijd plotseling sterk gaat verdampen.

2. De vorm van de gebruikte kathode is die van een dunne holle koolstaaf met een buitendiameter van 2.8 mm, een binnendiameter van 0.9 en een diepte van 12 mm. Deze vorm werd gekozen omdat we 1. slechts geringe hoeveelheden monster beschikbaar hebben en 2. het gehalte aan Cu van deze monsters laag is.

- Mitchell, R. L., The spectrographic analysis of soils, plants and related materials; Technical Communication no. 44. Commonwealth bureau of Soil science, 1948.
- Engstrom, R. W., J. Opt. Soc. Am. 37, 420 (1947).
- Shockley, W., and Pierce, J. R., Proc. I.R.E. 26, 231 (1936).

- 4) Milatz, J. M. W., Boeschoten, F., and Smit, J. A., *Physica* 18, 646 (1952).
 5) Boeschoten, F., diss. Utrecht, 1953.
 6) Boeschoten, F., Milatz, J. M. W., and Smit, C., *Physica* 20, 139 (1954).

- 7) Smit, J. A., Milatz, J. M. W., and Smit, C., *Physica* 20, 39 (1954).
 8) Aarts, C. J. M., diss. Utrecht, 1952.
 9) Smit, J. A. en Smit, C., T.N.O.-Nieuws, no. 96, 80 (1954).

Quantometrie

door H. H. K. Rossmark

535,14.08

Koninklijke Nederlandsche Hoogovens en Staalfabrieken

De algemene principes van de zelfregistrerende gehalte-bepaling met emissie-spectra worden behandeld. Voorbeelden van directe en integrerende quantometers worden gegeven. Van de Baird-Dow quantometer worden de moeilijkheden en de verbeteringen van verschillende onderdelen behandeld.

Voor de bepaling van concentraties van elementen d.m.v. emissiespectra, gaat men ervan uit, dat de intensiteit van de aangeslagen lijnen van een bepaald element evenredig is met de concentratie van dat element.

Vaak bepaalt men concentratieverhoudingen t.o.v. een element, dat in een bekende hoeveelheid in het monster aanwezig is. (Inwendige standaardmethode).

Wanneer deze verhouding onafhankelijk is van de excitatie-omstandigheden, dit is bij z.g. homologe lijnen het geval, kan men een feilloze bepaling uitvoeren. De lijnen voldoen echter in de praktijk slechts bij benadering aan deze ideale voorwaarde. Vooral de temperatuur heeft een sterke invloed, waardoor men moet trachten de omstandigheden in de lichtbron zo constant mogelijk te houden.

Het licht wordt in een spectrograaf ontleed, waarbij voor zeer lijnenrijke spectra een roosterspectrograaf te prefereren is wegens de grote dispersie. In ons geval, waar laaggelegeerde staalsoorten worden onderzocht, wordt een rooster met 6000 lijnen/cm en een basis van 3 m in Eagle opstelling gebruikt.

De analyselijnen worden vooral in het spectrum van de 2de orde gekozen, waar men 2.78 Å/mm heeft.

Waar door het over elkaar heenvallen der spectra van verschillende orde een analyselijns wordt gestoord door een lijn uit een andere orde, kan men de analyselijns gewoonlijk afzonderen door een eenvoudig kleurfilter toe te passen.

Voor een zelfregistrerende quantometer plaatst men op de plaats van de gewenste lijn een spleet en laat men het doortredende licht op een photocel vallen.

Daar de intensiteit van de te bepalen lijnen gewoonlijk maar zeer gering is, maakt men gebruik van „photomultipliers”, die een versterkingsfactor van ongeveer 10^6 kunnen bereiken en waarmee men van de zwakke lijnen toch nog een meetbaar signaal krijgt.

Om tot registratie te komen, kan men twee principes toepassen, nl.:

A. De directe meting;

De directe meting is o.a. praktisch uitgevoerd door Orsagg. Deze laat de lichtbron 100 maal/sec ontsteken en krijgt daardoor een wisselstroomsignaal van 100 Hertz uit de „photomultipliers”.

Dit signaal wordt versterkt en door een bandfilter

van andere frequenties (ruis) ontdaan, waarna het wordt gelijkgericht.

Het apparaat is uitgerust met twee kanalen, waarvan de resulterende stroomsterktes met een zelfregistrerende potentiometer worden vergeleken door het ene kanaal over de sleepdraad aan te sluiten en het andere over een uiteinde en het sleepcontact. Men meet dus direct een verhouding van de intensiteiten van twee lijnen en kan, indien ze van twee elementen afkomstig zijn, nagaan of bijv. het ene element sneller verdwijnt dan het andere.

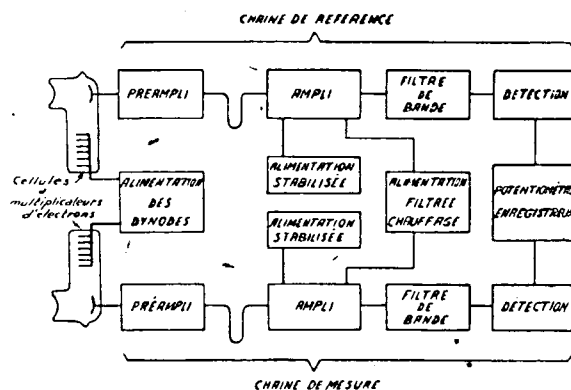


Fig. 1. Blokschema van het apparaat van Orsagg.

Het apparaat is uitgevoerd met twee beweegbare spleten; men kan dus door een spleet op een lijn vast te zetten en de andere spleet langs het spectrum te rijden, een registrogram van het hele spectrum krijgen.

Tevens is het mogelijk om de signalen vóór de gelijkrichting met tegengestelde phase op de afbuigplaten van een oscilloscoop te zetten; zodoende kan men door de amplitudes gelijk te maken een rechte lijn op het scherm krijgen. Veranderen de omstandigheden in de lichtbron en veranderen daardoor de signalen niet in gelijke mate, dan zal men dus piekjes op het scherm zien verschijnen, waardoor men dus met dit hulpmiddel snel homologe lijnen kan herkennen. Door de hele opzet is het apparaat van Orsagg zeer geschikt voor research-doeleinden.

B. De integrerende quantometer.

Hierbij wordt de totale hoeveelheid licht van de analyselijns van het te bepalen element, welke gedu-

rende een vastgestelde periode wordt uitgezonden, gemeten.

Men bereikt dit door de totale hoeveelheid electriciteit, welke gedurende deze periode door de desbetreffende photoversterker wordt geleverd, in een condensator te verzamelen. Bij een bekende capaciteit van de condensator kan men deze hoeveelheid direct uit de verkregen spanning bepalen. De belichtingsperiode kan men op twee manieren vastleggen, nl. door een vaste tijd te belichten (Baird-Dow), waardoor de standaardcondensator tot een bepaalde spanning wordt opgeladen of door de belichting af te breken zodra de standaard-condensator een bepaalde spanning bereikt heeft (A.R.L.). Aangezien op ons laboratorium een Baird-Dow quantumeter staat opgesteld, zal hiervan een meer volledige beschrijving gegeven worden. Daar de principes van het apparaat met de bepaling van één element beschreven kunnen worden en de volgende elementen op volkomen analoge wijze behandeld kunnen worden, zal hoofdzakelijk de eenvoudige voorstelling gegeven worden. Het apparaat wordt gebruikt voor de analyse van laaggeleerde staalsoorten, waarin het ijzer in een vrij constante hoeveelheid aanwezig is en waardoor dus een ijzerlijn voor de inwendige standaard gebruikt wordt.

We kunnen tijdens de analyse vier periodes onderscheiden, nl.:

- 1e: Voorbrandperiode; deze dient om de lichtbron in een constante conditie te brengen.
- 2e: Belichtingsperiode; hierin worden de photomultipliers belicht en dus de condensatoren opgeladen en wel zodanig, dat de spanning van de standaardcondensator (V_{st}) ongeveer 30 volt wordt en de spanning van de meetcondensatoren (V_x) < 30 volt.
- 3e: Rustperiode; deze dient om de verbindingen voor de meetperiode in orde te brengen.
- 4e: Meetperiode; de spanningen van de meetcondensatoren worden vergeleken met die van de standaardcondensator en geregistreerd.

Gedurende de rustperiode worden:

- a: De condensatoren losgemaakt van de photoversterkers en van de aarde.
- b: De negatieve polen van de condensatoren verbonden.
- c: De positieve pool van iedere meetcondensator aan het rooster van de penthode van een voor ieder element aparte versterker verbonden.
- d: De positieve pool van de standaardcondensator aan de negatieve pool van een 1 volt batterij verbonden, waarvan de positieve pool aan aarde ligt.
- e: Een weerstand van 5 meg-ohm over de standaardcondensator verbonden.

Op dit laatste moment begint de meetperiode.

Daar $V_x < V_{st}$ is het stuurrooster van de penthode aan het begin van de meetperiode negatief t.o.v. de kathode, welke aan aarde ligt.

De versterker is zodanig ingericht, dat in dit geval stroom gaat door een spoel, welke de rem lostrekt van een elektrische synchroonklok, waarvan de wijzer dan gaat lopen. Inmiddels wordt C_{st} ontladen en

wordt het stuurrooster steeds minder negatief. De versterker is zo afgesteld, dat wanneer $V_{st} = V_x$, de stroomlevering aan de remspoel stopt en de wijzer wordt stilgehouden. We hebben nu aan de doorlopen

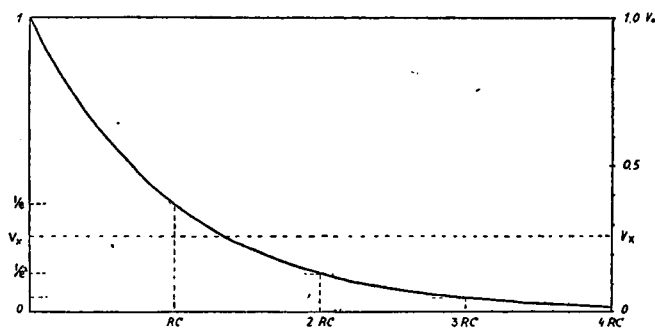


Fig. 2. Ontladingcurve van een condensator.

hoek van de wijzer een maat voor lading C_x en dus voor de hoeveelheid licht, die op de photoversterker is gevallen en dus voor de concentratie x . Een condensator wordt volgens een exponentiële curve ontladen en wanneer we voor C_{st} een capaciteit van $0.5 \mu F$ kiezen dan is de RC tijd voor een weerstand van 5 meg-ohm = 2.5 sec, d.w.z. dat in deze tijd $1/e$ deel van de lading is weggelopen.

Zetten we V_{st} uit tegen de tijd dan krijgen we fig. 2 en zien we, dat bij een hoge concentratie X , dus een hoge spanning V_x , een korte tijd behoort en bij een lage concentratie een lange tijd, waarbij de schaal voor de lage spanningen is uitgerekt.

Daar de relatieve nauwkeurigheid van het apparaat maar weinig afhankelijk is van de concentratie, is het dus gunstig, dat de lage concentraties nauwkeuriger afgelezen kunnen worden dan de hogere.

Bij het onderzoek van het apparaat werd van achteraf gewerkt en werd het zo gecontroleerde en eventueel verbeterde deel gebruikt om het voorgaande deel weer te controleren; daarom wordt in de volgende verhandeling deze volgorde aangehouden.

Meetklokken.

Hiermede wordt de lengte van de stroomstoten uit de versterker geregistreerd. Een synchroonmotor tracht via een slipkoppeling een wijzer te doen draaien, waarbij deze wijzer echter wordt vastge-

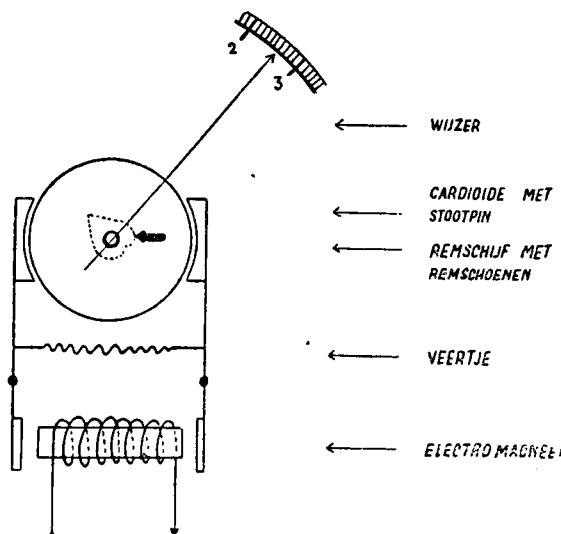


Fig. 3. Schema meetklok.

houden door een rem op een remschijf op de wijzer-as. Wanneer de versterker stroom levert, wordt de rem losgetrokken en begint de wijzer onmiddellijk met eenparige snelheid te draaien; er wordt gestopt zodra de stroomlevering ophoudt. Het bleek gewenst om de bekrachtiging van de rem met gelijkstroom te voeden, daar wisselstroom op de versterkers terugwerkte en aanleiding tot storing gaf. Hierna voldeden de klokken volkomen aan de gestelde eisen.

Versterkers.

Deze zijn door een tegenkoppeling gestabiliseerd, maar daardoor zeer ongevoelig. Om toch een scherpe overgang te krijgen bij $V_{st} = V_x$, wordt de tegenkoppeling tijdens de meetperiode uitgeschakeld, maar wordt om onstabieleiteit in deze periode tegen te gaan,

ning d.m.v. een batterij, gedurende de belichtingstijd (batterijproef). Daar men van een bekende lading op de condensatoren uitgaat, moet men dus een goede reproductie krijgen bij een goed werkend apparaat. Er was echter op de lange duur verloop; de berekende en de afgelezen waarden kwamen niet overeen. De proef werd nu zo ingericht, dat de standaardcondensator altijd op hetzelfde tijdstip van de belichtingsperiode werd opgeladen en de meetcondensatoren achtereenvolgens op verschillende tijdstippen. Hierbij bleek een later tijdstip van oplading overeen te komen met een hogere afgelezen waarde, echter altijd lager dan de berekende.

Er verdween dus lading; er bleek gedurende een periode van de grootte van de analyse soms de helft van de lading verdwenen.

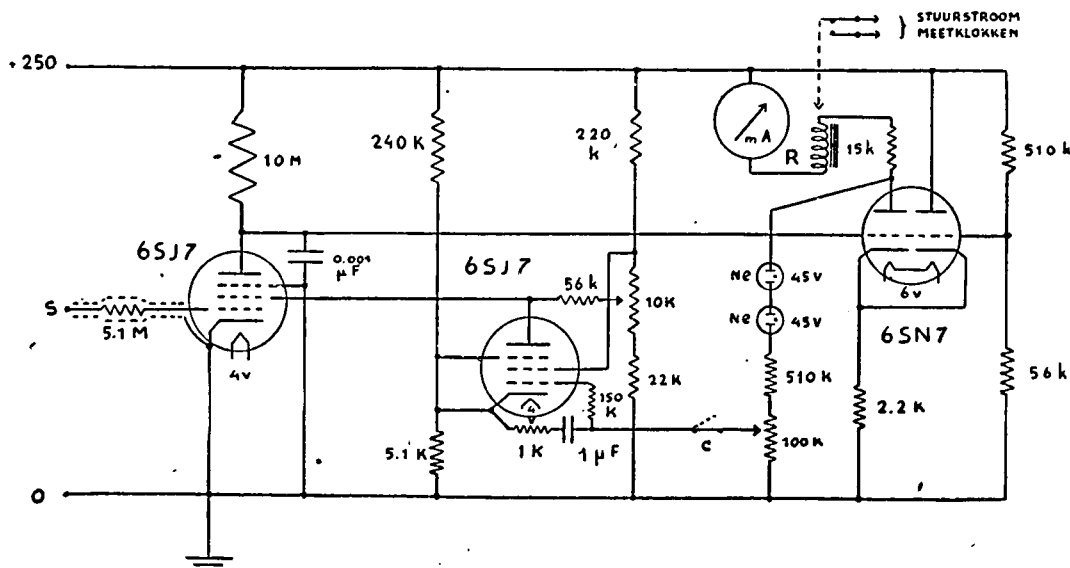


Fig. 4. Schema versterker.

het stuurrooster van de tegenkoppelbuis op peil gehouden door een condensator, welke tijdens de stabiele periode is opgeladen. De instelling verloopt hierdoor maar weinig tijdens de meetperiode.

De werking van de versterker volgt verder uit het schema. Bij het openen en sluiten van de relais van het meetmechanisme en stuurcircuit bleken vaak zulke hoge stroomstoten op te treden, dat de contactpunten verbrandden en dat er soms tevens een terugwerking op de andere versterkers optrad, waardoor bij het stopzetten van één klok ook een paar andere uitgeschakeld werden. *Baird* leverde om dit te voorkomen, z.g. „Protective networks”, die niets anders bleken te zijn dan wat condensatoren en weerstanden. De genoemde euvels werden er echter door onderdrukt en het apparaat werd hierdoor, in de laatste trappen, goed bruikbaar.

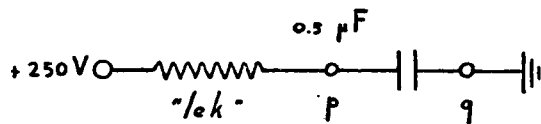


Fig. 5. Principe van meting van een grote weerstand.

Meetcondensatoren.

De meetcondensatoren werden losgekoppeld van de photoversterkers en opgeladen tot een bekende span-

Bij een condensator van $0.5 \mu\text{F}$ en een halvering van de lading in 50 sec heeft men een lek van $70 \text{ M}\Omega$. Om het lek te beperken tot een RC tijd van 1 uur moet dus de isolatie extreem goed en moeilijk te meten zijn.

Eerst werden de condensatoren gecontroleerd door deze los aan het meetsysteem te verbinden, kort voor de meting op te laden tot bekende spanning en de bijbehorende klokstand af te lezen.

Vervolgens werden ze los van het meetsysteem tot dezelfde spanning opgeladen en gedurende de nacht weggezet, waarna ze gemeten werden door ze vlak voor de meetperiode aan te sluiten en de klokstanden weer af te lezen. De klokstanden bleken binnen de grenzen van onzekerheid dezelfde te zijn als die van de vorige dag, waarmee dus bleek, dat de condensatoren zeer goed zijn.

Met deze perfecte onderdelen kon nu de rest gemeten worden, maar daar het meten met het apparaat zeer omslachtig was, werd een meer eenvoudige methode toegepast. Met een zeer goede pH-meter is het mogelijk om tot 1 volt zeer nauwkeurig, vrijwel stroomloos, te meten. Over een verwacht lek in de condensator werd een gelijkspanning van 250 volt aangelegd; de spanning welke op de condensator ontstond werd met de pH-meter in afhankelijkheid van de tijd gemeten.

$R = VT/vC$ ($V = 250$ volt; $v = V$ condensator; C in μF ; T in sec en R in $M\Omega$).

Laadt men op tot 1 volt met een condensator van $0.5 \mu\text{F}$, dan komt elke seconde overeen met $500 \text{ M}\Omega$ en elke minuut met $3 \times 10^4 \text{ M}\Omega$. Bij zeer lange tijden werd opgeladen tot 0.05 volt ($1 \text{ min} = 6 \times 10^5 \text{ M}\Omega$).

Het was zodoende mogelijk om weerstanden tot $10^{12} \Omega$ reproduceerbaar te meten tot op enkele procenten nauwkeurig. Het hele elektrische circuit werd met deze apparatuur beproefd, waarbij naar een RC tijd van ongeveer 1 uur voor $0.1 \mu\text{F}$ van het hele circuit werd gestreefd, hetgeen overeenkomt met $3600 \text{ M}\Omega$. Verscheidene dubieuze onderdelen konden worden verwijderd en het bleek gewenst de bedrading zoveel mogelijk vrijhangend uit te voeren. Na deze verbeteringen bleek met de batterijproef over grote series waarnemingen een standaarddeviatie van $\pm 1\%$ op te treden voor lage spanningen en $\pm 0.1\%$ voor hoge spanningen. Het vonkcircuit bleek echter ook een storende invloed te hebben. Hierdoor worden nl. H.F.-trillingen uitgezonden, welke door de onvoldoende afscherming van de kast en tevens door de leidingen, welke uit de kast kwamen en als antenne fungeerden, ook buiten de kast waarneembaar waren. Men kon de sterkte meten d.m.v. een spoel aan een diode-voltmeter. Daar bij de oorspronkelijke opstelling de lichtbronbekrachtiging vlak naast het meetgedeelte stond opgesteld, konden bij de versterkers met een 5-windingenspoel zodoende spanningen van 300 volt worden aangetoond. Voor de belichtingsperiode zijn de meetcondensatoren kortgesloten; in dit gesloten circuit traden wisselspanningen van 0.5 volt op door het H.F. veld. Bij opening van het circuit kan men dus een beginspanning krijgen tussen plus en min 0.5 volt, waarvan de lading gesuperponeerd wordt op de lading afkomstig van de photoversterker tijdens de belichtingsperiode.

Het compartiment van de bekrachtiging van de lichtbron werd nu zo ver mogelijk van het meetcompartiment verwijderd en de leidingen werden d.m.v. smoorspoelen en condensatoren afdoende tegen H.F.-trillingen verzekerd, terwijl alles zo goed mogelijk werd afgeschermd. Hierna bleek elke invloed van H.F.-trillingen uit het meetgedeelte verdwenen en bleken de meetcondensatoren ook beter reproduceerbare waarden te geven.

Photoversterkers.

Het principe hiervan mag bekend verondersteld worden. Gebruikt werden buizen van R.C.A. types. I P21 I P28 en 931 A.

Bij de oorspronkelijke opstelling was een donkerstroomcompensatie aangebracht, waarbij de totale belichtingsperiode in intervallen van $2 \times 1 \text{ sec}$ werd verdeeld. Elke eerste seconden werd de photoversterker belicht en werd de condensator opgeladen.

Tijdens de tweede seconde werd de photocel verduisterd. De aansluitingen werden aan de condensator omgewisseld. De condensator werd dus alleen door de donkerstroom ontladen. De commutator zit echter dicht bij de condensator, terwijl daardoor een vrij lange leiding van de photocel naar het relais aanwezig is.

Deze leiding is afgeschermd en heeft daardoor een vrij grote capaciteit tegen aarde, welke capaciteit in het eerste interval parallel aan de condensator wordt opgeladen, waarna deze capaciteit in het tweede interval wordt omgedraaid t.o.v. de condensator en de lading hiervan dus gedeeltelijk vernietigd en de rest verdeeld wordt over de totale capaciteit. Indien de

parasitaire capaciteit $P\%$ van de totale capaciteit is, ontvangt de meetcondensator C_1 in het eerste interval slechts $(100 - P)/100$ van de lading. Na de volgende omschakeling blijft over $(100 - 2P)/100$; C_1 ontvangt $\{(100 - P)/100\} \times \{(100 - 2P)/100\}$. Na de volgende omschakeling blijft over $\{(100 - 2P)/100\}^2$; C_1 ontvangt $(100 - P)/100 \times \{(100 - 2P)/100\}^2$. Voeren we tijdens de belichting een lading van $1/\text{sec}$ aan, dan wordt dus gedurende $2t \text{ sec}$, $t \times 1 = L$ toegevoerd. Stellen we $(100 - P)/100 \times \{(100 - 2P)/100\}^2 = p$ dan is er slechts overgebleven $1(p + p^2 + p^3 + \dots p^t) = 1p(1 - p^t)/1 - p$. Limiet $L_{t \rightarrow \infty} = 1p/1 - p$. De condensator bereikt dus na enige tijd een spanning, waarbij het verlies juist wordt gecompenseerd door de aanvullende lading. Voor een parasitaire capaciteit van 5% wordt deze eindwaarde praktisch al bereikt na 10 periodes. In ons geval bleek na 10 periodes een ladingverlies van 50% op te treden, wat overeenkomt met een parasitaire capaciteit van 1% . Het systeem bleek dus hoewel theoretisch aardig, in de praktijk volkomen ondeugdelijk. Het kwaad i.c. de donkerstroom moest dus zelf bestreden worden. Het lek langs de buisvoet werd onderzocht, waarbij men dient te bedenken, dat lek hier in de tegengestelde richting werkt aan de normale, daar de anode, waaraan de condensator zit, 1000 volt positief is t.o.v. de kathode. Daar deze aansluitingen slechts ongeveer 3 mm van elkaar verwijderd zijn moet de isolatie dus extreem goed zijn. Het bleek dan ook, dat de lekstroom soms $0.1 \mu\text{A}$ was, hetgeen tot $1000 \times$ zo groot was als de inwendige donkerstroom.

Daar de lichtstroom hoogstens $2 \mu\text{A}$ bedraagt, maar gewoonlijk veel kleiner is, is deze lek ontoelaatbaar. Bij de oorspronkelijke buizen werd daarom de anode van zijn pen-aansluiting losgesoldeerd en apart opzij van de buisvoet via een polystyreen ring uitgevoerd. Bij latere leveringen bleek het materiaal van de buisvoet zodanig verbeterd, dat een goede droging voldoende was om de lek verwaarloosbaar klein te maken. De inwendige donkerstroom is constant en klein genoeg om in de ijkgrafiek met een kleine correctie te kunnen volstaan.

Na al deze verbeteringen bleek het apparaat betrouwbaar te werken zodat het zonder bezwaar in de routineanalyse gebruikt kan worden.

Discussie:

H. W. Deinum vraagt:

Hoeveel monsters kunnen bijv. per uur verwerkt worden (8 componenten, in duplo ca. 25)?

Antwoord:

Voor een volledige bepaling zijn vier „runs” nodig, nl. een duplo hoog en een duplo vonk. Er kunnen dan door één arbeider vier à vijf bepalingen per uur gedaan worden, waarbij men dient te bedenken, dat prepareren van het monster meer tijd vergt dan de bepaling zelf en dat dit ook door dezelfde man moet worden gedaan. Door meer mensen in te zetten, zou het aantal „runs” op te voeren zijn tot 60 per uur (15 volledige bepalingen). Echter zou men hiervoor het apparaat anders moeten instellen, daar men op een hoger vermoeidheidsniveau van de photocellen gaat werken, waardoor het apparaat ook enigszins ongevoeliger zou worden.

W. E. van Rijswijk de Jong vraagt naar de standaarddeviatie van de bepalingen met de Baird-spectrometer.

Antwoord:

De standaarddeviatie van het meetgedeelte na de photocellen is kleiner dan 0.5% . Door de photocellen met een gloeilamp te belichten (constante belichtingsproef), vindt men een standaard-

deviatie voor het meetgedeelte plus photocellen van ca. 1%, met dien verstande, dat hier alleen gewerkt is in het hogere concentratiegebied. Bij de bepalingen met het volledige apparaat schommelt de standaarddeviatie tussen 2 en 5%, afhankelijk van de elementen en de concentraties. Hierin zitten dus de onregelmatigheden van het registrerende deel, lichtbron en monster. De laatste twee zijn moeilijk te scheiden, echter kan men de onregelmatigheden van verschillende lichtbronnen vergelijken door de standaarddeviaties van twee niet-homologe ijzerlijnen ten opzichte van elkaar na te gaan.

J. A. Smit vraagt:

1. Is er nog contact geweest met bedrijven in het buitenland, waar dergelijke Baird-apparaturen gebruikt worden? Werden daar soortgelijke omvangrijke kinderziekten geconstateerd, en is men daar tot een analoge therapie gekomen?
2. Is de sterkte der gemeten lijnen (zonodig gecorrigeerd voor de achtergrond) recht evenredig met het bijbehorende gehalte in het monster, of zijn er duidelijke afwijkingen daarvan, bijv. ten gevolge van zelfabsorptie resp. zelfomkeer?

Antwoord:

1. Er is contact geweest met firma's in Amerika, welke ook een Baird-Dow apparaat hadden; hierbij bleek, dat men in het algemeen met dezelfde euvels te kampen had. Vooral van Bethlehem Steel kregen we belangrijke gegevens voor verbeteringen. Ons apparaat was het zesde uit de z.g. A-serie, waarvan er maar tien in de handel gebracht zijn. Ook tijdens de productie bracht Baird al veranderingen aan, zodat van

de A-serie geen twee volkomen gelijke apparaten geleverd werden.

2. Wanneer er gecorrigeerd is voor de donkerstroom, zijn de lijnsterktes recht evenredig met de concentraties. Er worden slechts zeer lage concentraties gemeten en daardoor is van zelf-absorptie nooit iets gebleken.

F. Woutman vraagt:

Welk type lichtbron wordt gebruikt?

Antwoord:

Er wordt gewerkt met een wisselstroomboog met voedingspanning van 2500 volt (boogspanning ongeveer 60 volt) en een gecondenseerde hoogfrequent vonk met voedingspanning van 25000 volt, waarbij een hulpvonk wordt onderbroken met perslucht.

A Rijkboer vraagt:

In hoeverre kunnen grotere intensiteitsverhoudingen met de quantometer bepaald worden dan bij microphotometerwerk?

Antwoord:

Men kan de versterkingsfactor van de photoversterkers zeer sterk variëren door de voedingsspanning te veranderen. Tevens is het mogelijk om voor zwakke lijnen een condensator van 0.1 μ F te gebruiken en voor sterke lijnen een condensator van 0.5 μ F. We hebben geen exacte metingen omtrent de ware intensiteitsverhoudingen gedaan, maar we mogen wel aannemen, dat met een factor 1000 in deze verhoudingen toch nog een nauwkeurige meting gedaan kan worden.

Boekbesprekingen

545.33

Sborník I. mezinárodního polarografického sjezdu Proceedings of the I. International Polarographic congress in Prague. Part I. 865 p.; Part II. Polarographic bibliography from 1922 to 1950*, 194 p.; Part III. 774 p. Vydalo Přírodovědecké vydavatelství, Praha 1951. Prijs ingenaaid deel I Kčs 678, deel II Kčs 180, deel III Kčs 540. Formaat 17,5 × 24,5 cm.

Het werk is uitgegeven ter ere van het in 1951 (4 tot 8 Febr.) te Praag gehouden Internationale Polarografische Congres ter gelegenheid van de 60ste verjaardag van Prof. J. Heyrovsky. Deel I bevat door buitenlanders geschreven artikelen die op het congres zelf niet zijn voorgedragen en de samenvattingen van een deel der voordrachten.

Deel II bevat de door Heyrovsky en medewerkers samengestelde bibliografie.

Deel III bevat de samenvatting en de discussies der in de Tsjechische taal gehouden voordrachten, voorzien van een samenvatting of vertaling in Frans, Duits of Engels. (Sommige dezer vertalingen vindt men in deel I).

Indien men het feit dat het in het voorjaar 1954 door de analytische sectie gehouden colloquium over Polarografie door zeer velen werd bezocht als een indicatie voor de mate van belangstelling die de polarografie in Nederland heeft, mag uitleggen, moet men à priori aannemen, dat bovengenoemde werken in Nederland een ruim afzetgebied zullen vinden. Een nadere kennismaking met de inhoud overtuigt de lezer van het feit dat de verschijning van de Proceedings wel zeer moet worden toegejuicht.

Daar het ondoenlijk is alle voordrachten en bijdragen in extenso te bespreken zullen wij een greep uit de inhoud van deel I en deel III gerangschikt naar de hoofdthema's weergeven.

De grondslagen der polarografie (Heyrovsky)
Oscillografische polarografie (dezelfde).

*) Intussen verscheen een supplement dat de literatuur over 1951 bevat.

Polarografie in de anorganische scheikunde (Majer)

bepaling van ijzer in grond (Ferguson c.s.); Zeldzame aarden (Holleck); Cadmium in aluminium (Stross); Sporen thorium (Komárek); Goud (Linhart).

Polarografie in de organische chemie (Zuman).

Het polarografisch gedrag van organische stoffen (Hanús). Over de complexen van saccharose met ijzer (Křivánek). Polarografische bepaling van enkele onverzadigde organische stoffen (Blázek). De bepaling van diacetyl (Pleticha). Joodhoudende verbindingen (Page); aetherperoxyde (Reimers); Chino- linderivaten (Stock); Glutathion en thiamine (Tachi); Čumarine (Čapka); Barbituurzuurderivaten (Kalvoda, c.s.); Colchicine (Butníček).

Polarografie in Biochemie en medische wetenschap (Šantavy). Het polarografisch onderzoek van de alkalische splitsing van glucose (Trnka). Enige complexen van metalen met aminozuren (Pleticha). Muconzuur in bacteriën (Kleinzeller & Fencel). Polarografie van steroiden (Nosek et al.). Polarografische studie van enkele biologische redoxindicatoren (Dokscil). Toepassing van de pol. bij het probleem van de kanker (Carruthers c.s. en van Robinson). De polarografische activiteit van serumproteïnen in exp. kanker (Crossley).

Instrumentatie voor de oscillografische polarografie (Forejt). Algemene en theoretische beschouwen.

De Kinetica van de electrodeprocessen in de Polarografie (Brdicka). Het gebruik van de formule van Nernst bij de afleiding van de vergelijking van de polarografische golf (Kalousek en Tockstein). De discontinuïteit van polarografische curven van de reductie van sommige anorganische, zuurstof bevattende amin- nen (Masek). De invloed van gelatine en thymol op de kathodische afscheiding van kationen aan de kwik- druppel-electrode (Drátorsky & Ebert). Langzame electrode reacties (Smutek). Bijdrage tot de kennis van de diffusiestromen (Pliva). De elektronische polarograaf (Ezr). Een nieuwe methode voor rege- ling van de druppeltijd (Nesvadba). Theoretische herziening van de formule van Ilkovic (Kambara c.s.).

Over de theorie der pol. maxima (v. Stackelberg).
Speciale toepassingen.

Polarografie in geconc. zwavelzuur (Vlček). De bepaling van fosfaten (Novák). De bepaling van thallium in biologisch materiaal (Zábransky). De bepaling van stoffen, met een sulfhydrylgroep, in fruit (Zuman). Polarografie der oxydatieproducten van enige morfinederivaten (Šantavy). Polarografie in het lab. van een Staalfabriek (Korecky et al.). Zuurstof in lichtgas (Prchlik). Pentosanen in cellulose (Domansky).

Ten aanzien van deel II valt nog te vermelden dat aan het eind van elk jaaroverzicht der litteratuur het aantal publicaties is genoemd.

Dit geeft een getallenreeks beginnend met 1-1-8-27-35 (1926) ... en eindigend met ... (1940) 900-1066-1213-1374-1508-1631-1799-2041-2354-2711-3150 (1950 onvolledig). Commentaar overbodig!

G. J. van Kolmeschate.

547(075)

L. F. Fieser en M. Fieser, *Lehrbuch der Organischen Chemie*, übersetzt und bearbeitet von H. R. Hensel. Verlag Chemie, G.m.b.H., Weinheim/Bergstr., 1954, 16 × 24 cm, XX + 1244 pp., geb. DM. 56,—.

Dit boek is de Duitse vertaling van het bekende Amerikaanse leerboek van L. F. en M. Fieser, dat reeds eerder op deze plaats werd besproken (Chem. Weekblad 47, 779 (1951)). Het wijkt slechts op enkele plaatsen van de oorspronkelijke tekst af. Slechts het hoofdstuk over heterocyclische verbindingen onderging een belangrijke uitbreiding. Voorts werden korte biografische aantekeningen over een groot aantal chemici opgenomen.

De oorspronkelijke verwijzingen aan het eind van ieder hoofdstuk naar overzichtsartikelen uit de Angelsaksische litteratuur zijn grotendeels vervangen door verwijzingen naar soortgelijke publicaties uit Duitse tijdschriften.

Dit alles heeft echter de oorspronkelijke opzet onaangestast gelaten.

Het boek is als dundrukeditie uitgevoerd, waardoor het gemakkelijk hanteerbaar is; of het ook bestand is tegen het intensieve gebruik, dat het ongetwijfeld verdient, zal de praktijk moeten uitwijzen.

F. L. J. Sixma.

669.71

F. W. Botzen, *Enige aspecten van de ontwikkeling der aluminiumindustrie in de eerste halve eeuw van haar bestaan*. Uitgeverij Excelsior, 's-Gravenhage, 1954, 15 × 24 cm, 249 pp., geen prijs.

Van slechts weinig industrieën is het mogelijk een volledig overzicht van haar ontstaan af samen te stellen. Veelal immers ligt het begin te ver terug dan dat een verantwoorde reconstructie der gebeurtenissen mogelijk is. Voor de aluminiumindustrie, die dateert van 1886, is dit echter wel het geval en de schrijver (die op deze studie in Rotterdam promoveerde) heeft over deze periode de productiecijfers en verkoopprijzen van bauxiet en aluminium verzameld. Er is van afgezien kostprijzen en mogelijkheden van toepassing te behandelen, een afgerond beeld is dus niet verkregen omdat omzet en prijs slechts afgeleiden zijn van vervaardiging en gebruik. Als complete geschiedschrijving is het echter ook niet bedoeld, het is een nuttig werk voor degene, die informatie zoekt op het bestreken terrein.

Hoewel dit de waarde van het werk niet beïnvloedt is het jammer, dat de chemische en technische gegevens er nogal eens naast zijn. Het boek is uitgevoerd in varitypeoffset.

J. G. Hoogland.

615.1

Dr. C. G. van Arkel, *Onverenigbaarheid van Geneesmiddelen*, vierde druk, Amsterdam, D. B. Centen's Uitgevers Mij. N.V., 1954, 15 × 23 cm, 167 pp., geb. f 7,50.

„Dit boekje zal beschouwd moeten worden als een hoofdstuk uit de Pharmaceutische Scheikunde en Receptuur, waarin hoofdzakelijk chemische en fysische veranderingen in geneesmiddelmengsels worden besproken”. Aldus de Inleiding; voor physiologische of pharmacologische onverenigbaarheden wordt hoogstens een kort overzicht gegeven, doch verder verwezen naar leerboeken, van Starkenstein en Storm van Leeuwen, e.a. Voor medici, apothekers, -assistenten en geneesmiddelfabrikanten is dit boekje zo niet onmisbaar, dan toch zeker nuttig en leerzaam. Behalve, dat vele nieuwe in de praktijk voorkomende geneesmiddelcombinaties worden besproken, is ook rekening gehouden met nieuwere genees- en conserveermiddelen, waardoor het geheel op de hoogte van de tijd is gebracht.

W. F. Woutman.

668.73

Wirtschafts- & Verkehrsministerium Nordrhein-Westfalen, Forschungsbericht Nr 58, Gesellschaft für Kohlentechnik m.b.H. Dortmund. *Herstellung und Untersuchung von Steinkohlenschwelteer*, Westdeutscher Verlag/Köln und Opladen 1953, 63 pp., 9 figuren, 21 × 30 cm, ing. DM 13,75.

Het geschrift heeft ten doel belangstelling te wekken voor de destillatie van steenkool bij lage temperatuur. Volgens schrijvers heeft dit proces toekomst wanneer de vraag naar metallurgische cokes merkbaar afneemt, iets wat, in verband met de ontwikkeling der staalindustrie, mogelijk wordt geacht.

Wij laten buiten beschouwing of dit inzicht juist is maar willen constateren dat het geschrift vele interessante gegevens bevat, speciaal betreffende het onderzoek van „oerteer”.

De inhoud bestaat uit een beschrijving van geschiedenis en processen (18 pp.), algemene chemie der teer (16 pp.), analytische verwerking en bestudering van een monster teer: het belangrijkste hoofdstuk (23 pp.) en enige opmerkingen over toepassingsmogelijkheden.

D. J. W. Kreulen.

678.5.019

Polymer Degradation Mechanisms. Proceedings of the NBS Semicentennial Symposium on polymer degradation mechanisms held at the NBS on September 24—26, 1951. National Bureau of Standards Circular 525. Issued November 16, 1953. For U.S. Department of Commerce and The National Bureau of Standards by U.S. Government Printing Office, Washington 25 D.C., 15 × 24 cm, 280 pp., geb. \$ 2.25.

In dit boekje zijn 17 voordrachten met de discussies, die erop volgden, gebundeld. Het kan beschouwd worden representatief te zijn voor de stand van zaken op het onderhavige gebied in 1951, zowel wat betreft de theorie als het experiment. Men kan slechts betreuren, dat het meer dan twee jaar heeft moeten duren voordat dit boekje verscheen.

Het bevat bijdragen over thermische en photochemische ontleding, over ontleding door oxydatie aan de lucht en door inwerking van chemicaliën betreffende polymeren als polystyreen, polymethylmethacrylaat, polytheen, polyvinylchloride, polyacrylnitril alsook van aethylcellulose en polyamiden.

Voor de specialist ongetwijfeld een belangrijk bezit.

E. J. Arlman.

Allerlei nieuws

op chemisch en aanverwant gebied

Het rijk der moleculen en atomen op de E55.

Door de heren D. de Jong, directeur van het Nederlands Verkoopkantoor voor Chemische Producten N.V. en directeur van de Koninklijke Zwavelzuurfabrieken v/h Ketjen N.V., Jac. Kleiboer, organisator van „E 55” en A. N. Oyevaar, architect, werd kort geleden de opzet en bedoeling ten aanzien van de van 18 Mei tot 3 September te Rotterdam te houden Manifestatie van Nederlands Energie op een persconferentie uiteengezet.

Van deze manifestatie, welke geen commerciële doeleinden en geen winst nastreeft werd speciaal over de plannen voor wat de chemie in de ruimste zin genomen betreft het volgende naar voren gebracht.

Uit de afdeling delfstoffen, die op de E55 voorafgaat aan de chemiehal, worden de grondstoffen, welke zowel uit de atmosfeer als diep uit de aarde worden verkregen, binnengeleid in de *entreehal* van de chemische industrie. Daar zullen de tastbare voortbrengselen der aarde; zout, steenkool, aardolie en water, worden voortgestuwd op transportbanden en in buizen door een ruimte, waarin alles spreekt van het voor menselijke zintuigen welhaast onnaspeurlijke gedrag van moleculen en atomen ten opzichte van elkaar.

Tegen een diepblauwe achtergrond zullen de chemische symbolen en formules oplichten in het halfduister. Infrarode belichting zal het effect verhogen. In een flonkerend schouwspel zal het spel der atomen ten tonele worden gevoerd.

Van dit wonderland der chemie komt men met één grote stap terug in *het dagelijkse leven*. Het ongrijpbare der sfeer van moleculen maakt plaats voor een overweldigende veelheid en gevarieerdheid van algemeen bekende artikelen, waarvan het bestaan zonder de hulp van de chemie niet mogelijk zou zijn geweest. De mens koopt al deze zaken voor zijn dagelijks levensonderhoud, doch beseft dikwijls niet hoezeer daardoor zijn leven verweven is met de chemie.

Welke huisvrouw denkt bij het gebruik van zeep aan de chemische industrie? Weet zij dat het weer de chemie is, die met behulp van producten, afgeleid van aardolie, haar de moderne synthetische wasmiddelen heeft gegeven? Wie realiseert zich bij het diner, dat van het peper-, zout- en azijnstelletje alleen de peper niet uit de chemische industrie afkomstig is? En zelfs bij het verbouwen van peper speelt de chemie een rol door het leveren van plantenziektenbestrijdingsmiddelen.

Dat uit steenkool ook alcohol wordt gemaakt en dat het steenkool-derivaat, toluol, zowel springstoffen als saccharine en het desinfectiemiddel halamid oplevert, is iets, wat voor velen nieuw zal zijn. Lijm, gelatine, glycerine, kaarsen, waxinelichtjes, bleekwater, „geest van zout”, vlekkenwater zijn evenzeer chemische producten als zuurstof voor een drenkeling, carbid, moderne verven, drukinkt, propaangas voor de keuken, plastics in velerlei toepassingen, kunstleer en nylon. Verder zullen getoond worden aardappelmeel, de zeer belangrijke aardoliederivaten, benzine en smeerolie voor het verkeer en talloze andere producten.

Om tot de fabricage van al deze producten te komen is heel wat vernuft en verbeeldingskracht van mensen nodig geweest. De oude alchimist heeft afgedaan. In de moderne laboratoria wordt naarstig gezocht naar nieuwe producten, die aan de nimmer aflatende verlangens van de mens tegemoetkomen. Na de afdeling „de chemie in het dagelijkse leven” zal de E55 dan ook de bezoekers inleiden in de wereld van het onderzoek, de *research*. In deze afdeling zal een volledig uitgerust modern laboratorium in actie worden getoond. De wetenschap levert nieuwe bouwstenen voor verdere ontwikkeling. Er zijn altijd weer geniale mensen die met intuïtie het spel der atomen in een keurslijf weten te dwingen, waardoor het maken van nieuwe belangrijke producten mogelijk wordt. Jaren kan de ontwikkeling van de fabricage van een nieuw product duren, jaren van kleine successen en teleurstellingen. Vermogens kunnen ermee gemoeid zijn. Dat is de prijs, die voor de vooruitgang moet worden betaald.

Het beheersen der materie schrijdt voort, al weet niemand beter dan de chemicus hoe onvolmaakt het weten blijft. Maar wijde gebieden zijn al ontsloten. Na het verlaten van de research-afdeling zal de bezoeker aan het beginpunt staan van een imposante en boeiende dwaaltocht door de wereld van de Nederlandse chemische industrie. De silhouetten van koeltorens, ketels, buizen en apparaten doemen dan op uit de hallen, die voor hem liggen. Vele bedrijven tonen daar de meest karakteristieke delen van hun fabrieken.

Bij de aanvang van deze zwerftocht ontmoet hij eerst de aard-

olieindustrie van de N.V. *De Bataafsche Petroleum Maatschappij*. In de open lucht staat een immense panoramafoto van 60 m² van haar olieraffinaderijen en chemische bedrijven in Pernis.

De ruwe aardolie wordt door een „ja”-knikker” zoals de Nederlandse Aardolie Mij te Schonebeek die gebruikt, op de „E 55” opgepompt uit de bodem. Zij wordt via een grote pijpleiding in de inleidingshal tot de Chemie binnengevoerd en stroomt vandaar naar de Panorama-foto. Uit de bedrijven afgebeeld op de foto voert een net van leidingen de uit de ruwe aardolie vervaardigde producten naar een ruimte, waar de enorme betekenis van deze bedrijfstak voor het verkeer te land, te water en in de lucht wordt toegelicht. Daarnaast zal de betekenis van de chemische producten, uit aardolie bereid, aanschouwelijk worden voorgesteld.

De N.V. *Kon. Nederlandsche Zoutindustrie* te Hengelo zal in haar inzendingen de betekenis van het zout voor consumptie en als grondstof voor de chemische industrie laten zien. Men zal zich in een zoutwereld wanen als ware het in een sneeuwland-schap. Het zout zal neervloeien in een ononderbroken stroom en bovendien zal men een beeld te zien krijgen hoe met behulp van elektrische energie het alledaagse keukenzout wordt omgezet in natronloog, waterstof en chloorgas en hoe deze producten verder worden verwerkt tot het bekende bleekwater, zoutzuur en andere producten.

Ook de in Limburg gelegen fabriek van de *Ned. Patent- en Kristalsodafabriek v/h Dury & Hammes N.V.* zal enige boeiende aspecten belichten van deze omzetting van zout in chemische producten.

Wanneer een niet-chemicus zijn costuum laat reinigen met „tri”, heeft hij waarschijnlijk nooit beseft dat voor het maken van deze „tri” (trichlooraethyleen) eerst chloor uit keukenzout vrijgemaakt moest worden met behulp van elektrische energie.

De *Lever's Zeep-Maatschappij N.V.* zal op verrassende wijze een grote afdeling inrichten, waar de bezoeker in contact zal komen met de snelle na-oorlogse ontwikkeling van de synthetische wasmiddelen.

De N.V. *Fabr. voor Chemische Producten Vondelingenplaat* Grote houten kuipen en filterpersen zijn de onafscheidelijke attributen van de kleurstoffenfabrikant. Zij zullen er zijn op de E55. Vondelingenplaat geeft kleur en fleur aan het leven, want haar kleurstoffen gaan naar de textielindustrie en de zonnige japonnetjes van de bezoekers op de E55 zullen mede een lof zijn voor de Nederlandse kleurstofindustrie. Men dwaalt verder bij de inzending van Vondelingenplaat totdat men zich verloren waant in een ruimtelijk web van triacel, een doorzichtige kunststof, o.a. bekend als verpakking van wollen dekens.

Een geweldige koeltoren doet dan op, karakteristiek voor het moderne Limburgse landschap in de omgeving van Geleen, waar de *Staatsmijnen* hun ter plaatse gedolven steenkool in combinatie met de grondstof lucht, verwerken tot een veelheid van nuttige producten, die alle getoond worden, gegroepeerd om interessante maquettes van het machtige fabriekscomplex.

De *Caltex Petroleum Mij (Nederland) N.V.* heeft in Nederland eveneens een belangrijk productiecentrum en zal de betekenis van haar producten voor het verkeer laten zien op een wijze, waarvan het verrassende aspect publicering van details nog ongewenst maakt.

Op een andere plaats in het chemiepaviljoen zullen de bezoekers met knipperende ogen staan te kijken naar het afsteken van de gloeiende carbidmassa's, gebracht als *piece de milieu* van de N.V. *Electro Zuur- en Waterstoffabriek*, welke fabriek met haar producten, afgeleid van acetyleen, in belangrijke mate bijdraagt tot het volledig maken van de Nederlandse chemische industrie.

Hoe zand grondstof kan zijn voor een chemisch product als waterglas, bekend voor het inleggen van eieren, maar waarvan de industriële betekenis ver uitgaat boven de huishoudelijke, ziet men in een echte, 6 m lange smeltoven van de *Chemische Fabriek Gembo N.V. Winschoten*. Dit waterglas vindt een van haar belangrijkste toepassingen bij de fabricage van een katalysator voor de aardolieindustrie, waarop hierna nog teruggekomen zal worden.

Een andere industrie uit het Groninger en Drentse landschap, die van het overbekende aardappelmeel — een zeer belangrijk exportartikel — zal in de E55 een gelegenheid zoeken het ont-

staan van haar producten onder de aandacht van landgenoten te brengen. Besprekingen over de vormgeving zijn gaande met de Vereniging van de Nederlandse Aardappelmeelindustrie.

Hoe beenderen langs mechanische en chemische weg worden omgezet in lijn, gelatine en beendermeel, dat verwerkt wordt in veevoeder, zal op instructieve wijze een inzending van de *Lijm- en Gelatinefabriek „Delft“ N.V.* tonen. Deze zal een sfeer vormen met de expositie van de *N.V. Kon. Stearine Kaarsenfabrieken „Gouda-Apollo“*, die de moderne wijze van vetsplijtsing, zoals zij deze na de oorlog in ons land hebben geïntroduceerd, zullen uitbeelden. Naast vetzuren en de vanouds bekende kaarsen is glycerine een van hun grote producten.

Tenslotte zullen de *Kon. Zwavelzuurfabrieken v/h Ketjen N.V.* de machtige apparaten van het oudste deel van hun bedrijf, de zwavelzuurfabricage, op de E55 in werking laten zien met als slotfase een dikke straal zwavelzuur, die voert naar voorbeelden van de uiteenlopende producten met behulp van zwavelzuur gemaakt. Ook zullen impressies gegeven worden van de zeer moderne fabriek voor de bereiding voor katalysatoren voor het kraken van aardolie.

De *Industriele Mij Activit N.V.* zal met de *Duper Waterreiniging N.V.* de bezoeker een blik geven op het terrein van de ontcleuring, ontharding en demineralisering van vloeistoffen door middel van Activit.

Over de vormgeving van de inzending van de *verfindustrie* zijn besprekingen gaande met een groep verffabrikanten.

Voordat de bezoeker de wereld der moleculen en atomen verlaat, wordt hem nog een beeld gegeven van de betekenis van de *chemische industrie voor de Nederlandse volkshuishouding*. Van oudsher waren land- en tuinbouw, veeteelt, handel, scheepvaart en visserij de voornaamste bronnen van welvaart voor ons land, doch de betekenis van de industrie is sterk stijgende. Daarbij neemt de ontwikkeling van de chemische industrie een bijzondere plaats in.

Vooral in de periode na de oorlog heeft zij een zeer snelle ontwikkeling doorgemaakt. De cijfers van de afzet spreken in dit opzicht duidelijke taal:

1938 200 miljoen gulden

1948 1 miljard gulden

1953 ruim 2½ miljard gulden.

Bijna 30% van de productie wordt geëxporteerd naar alle landen ter wereld.

De economische nauwe samenhang van de verschillende chemische industrieën zal duidelijk spreken uit levendig uitgebeelde productieschema's. De eindproducten van het ene bedrijf vormen weer grondstoffen voor een andere chemische fabriek. Deze onderlinge verwevenheid gaat vaak zeer ver en de bouw van een nieuwe fabriek biedt voor andere bedrijven dikwijls nieuwe afzetmogelijkheden.

Nieuwe investeringen vinden voortgang. Alleen voor het lopen de jaar worden deze al geraamd op bijna 250 miljoen gulden.

Op originele wijze zal op de E55 dit dode cijfermateriaal leven worden ingeblazen.

Nieuwe investeringen betekenen nieuwe werkgelegenheid, zowel in de machine- en apparatenindustrie als in de chemische industrie zelf. Alleen in de 500 à 600 grotere bedrijven werken thans al meer dan 50 000 mensen. Deze maken toegerust met de nodige vakkennis uit soms zeer goedkope grondstoffen hoogwaardige eindproducten. Daarom is het zaak voor ons land, dat aan de vakopleiding voor de chemische industrie alle aandacht wordt geschonken. Verschillende facetten van deze vakopleiding zullen op de E55 worden belicht. Zo ook de verschillende vormen van sociale zorg, die de chemische industrie op eigen initiatief aan haar medewerkers van hoog tot laag geeft. Het zijn alle elementen, die de sfeer opleveren voor de inrichting van de afdeling van de chemiehal, waarin de economische betekenis voor ons land culmineert van de op de E55 getoonde chemische industrie.

Personalia

Aan de Universiteit van Amsterdam is bevorderd tot doctor in de wis- en natuurkunde op proefschrift „Een bijdrage tot de kennis van het aethyloon“, de heer H. Hendriks, geboren te Amsterdam.

* * *

Aan de Universiteit van Amsterdam is cum laude geslaagd voor het doctoraalexamen wis- en natuurkunde, hoofdvak scheikunde, de heer E. Farenhorst.

Aan de Technische Hogeschool te Delft is bevorderd tot doctor in de technische wetenschap op proefschrift „The pulping of straw and hardwood with magnesium monosulphite“ de heer P. M. Smolders, chemisch doctorandus, geboren te Hilversum.

* * *

Aan de Universiteit van Amsterdam zijn geslaagd voor het doctoraalexamen wis- en natuurkunde, hoofdvak scheikunde, de heren D. Heymann en K. Koopmans; idem, is geslaagd voor het candidaalexamen wis- en natuurkunde, letter f, de heer C. C. Smitskamp.

* * *

Aan de Universiteit te Leiden zijn geslaagd voor het doctoraalexamen wis- en natuurkunde, hoofdvak scheikunde, mejuffrouw W. Hofman, en de heer A. J. H. Umans; idem, is geslaagd voor het candidaalexamen wis- en natuurkunde, letter e, de heer W. P. A. Haas; idem, letter f, de heer J. Th. Semeyns de Vries van Doesburgh.

Verenigingsnieuws

Mededelingen van het Secretariaat

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

Nieuw lid.

Het in het Chemisch Weekblad van Zaterdag 16 October 1954 onder 313 genoemde candidaat-lid is thans aangenomen als gewoon lid van de Koninklijke Nederlandse Chemische Vereniging.

Candidaat-lid.

124. Mol (Ir. J. H. H.), ’s-Gravenhage, Sportlaan 273, scheikundige bij het Centraal Instituut voor Voedingsonderzoek te Utrecht; voorgesteld door Dr. D. A. A. Mossel en Ir. A. J. van Triet, beiden te Utrecht.

Adreswijzigingen, enz. aan te brengen in de ledenlijst 1954.

- Blz. 31: Beerthuis (Drs. R. K.), Vlaardingen, van Hogendorp-
laan 55 d.
„ 32: Berger (Drs. H.), en
Berger-van Houwelingen (Mevrouw Dra. R. R.),
Leiden Boerhaavelaan 24.
„ 40: Breëmen (Drs. A. G. van), Eindhoven, Aalsterweg
275.
„ 49: Dessens (Mej. Ir. H. B.), Soerabaja, Java, Djalan W.
R. Supratman 56.
„ 54: Dijkstra (Drs. A.), Oegstgeest, Prins Hendriklaan 7.
„ 57: Fontein (Drs. A.), Saskatoon, Sask. (Canada), poste
restante.
„ 65: Hamilton-Sesseler (Mevrouw Dra. W. M.), Accra,
Gold-Coast, British West-Africa, P.O. Box 525.
„ 77: Janssen (Drs. M. J.), Utrecht, Stadhouderslaan 79.
„ 78: Jongejans (C.), chem. cand., Amstelveen, Amster-
damseweg 28.
„ 79: Kaper (Drs. J. M.), ’s-Gravenhage, Populierstraat 39.
„ 97: Meinsma (Drs. E.), Hoogvliet (Z.H.), Gaarde 35.
„ 108: Perry (Prof. James W.), Columbus 14, Ohio, U.S.A.,
222 East Torrence Road.
„ 121: Schut (Drs. K.), Leiden, Boerhaavelaan 24.
„ 139: Vonk (Prof. Dr. H. J.), Bilthoven, Bilderdijklaan 8.
„ : Vos (C.), chem. cand., Rotterdam, Menenkamp 6 c.
„ 144: Werker (Drs. W.), Borne, Molenkampsweg 2.

113e ALGEMENE VERGADERING

der

KONINKLIJKE NEDERLANDSE CHEMISCHE VERENIGING

op Donderdag 23 December
te Amsterdam

Het volledige programma dezer algemene vergadering, inclusief de programma's der Sectievergaderingen, is opgenomen in het Chemisch Weekblad van 4 December j.l.

Aanvulling van de staat der vacatures en der voordrachten.

Commissie tot herziening van het Tarief voor Chemische Arbeid.

- J. H. van der Meulen 1. Dr. G. J. van Kolmeschate,
Delft.
2. Dr. H. W. Talen,
's-Gravenhage.

Examens voor Analyst

Examen voor leerling-analyst (chemische richting).

Examen voor leerling-analyst (medische richting).

Voor de oproep voor bovengenoemde examens wordt verwezen naar het Chemisch Weekblad van 18 September 1954, blz. 656 e.v.

Examens voor Klinisch Analyst, eerste en tweede gedeelte (I en II C).

De aanmelding voor bovengenoemde examens is gesloten.

Examens voor leerling-analyst (medische richting).

Vaststelling van de uitslag.

De Centrale Commissie heeft besloten tot de volgende regeling voor de vaststelling van de uitslag van het bovengenoemde examen.

a. Candidaten, die voor een of meer van de onderdelen scheikunde, natuurkunde en kennis van het menselijke lichaam van het schriftelijke examen in Februari a.s. onvoldoende behalen, worden afgewezen zonder tot de volgende gedeelten van het examen te worden toegelaten.

b. Candidaten, die bij het schriftelijke examen in de onderdelen fysiologische chemie, fysiologie en pathologie, en bacteriologie niet aan bepaalde normen voldoen, worden afgewezen zonder tot het mondelinge examen in deze vakken te worden toegelaten.

c. Candidaten, die na het mondelinge examen in de onderdelen fysiologische chemie, fysiologie en pathologie, en bacteriologie voor een of meer van deze onderdelen een onvoldoend eindcijfer hebben behaald, worden afgewezen zonder tot het praktische examen te worden toegelaten.

d. Afwijzing na het praktische examen kan geschieden, hetzij onvoorwaardelijk, hetzij met een herexamen.

Aan kandidaten met een herexamen wordt, naar gelang der behaalde cijfers, een verklaring C of een verklaring D uitgereikt.

Verklaring C geeft de kandidaten, bij herhaling van het examen, recht op een blijvende vrijstelling van het gehele theoretische gedeelte.

Verklaring D geeft de kandidaten het recht het mondelinge en eventueel het praktische gedeelte van het examen ten hoogste twee maal, telkens na ongeveer een half jaar, te herhalen. De voor het schriftelijke gedeelte behaalde cijfers blijven hierbij van kracht, alsmede de op grond hiervan verkregen vrijstellingen.

Candidaten, die afgewezen zijn voor het praktische examen ontvangen verklaring C, indien het theoretische gedeelte ruim voldoende is.

Komen de kandidaten niet in aanmerking voor verklaring C, dan kunnen de volgende gevallen zich voordoen:

- a. Eindcijfer voor praktijk lager dan 4 : onvoorwaardelijk afgewezen.
b. Eindcijfer voor praktijk 4 : verklaring D.
c. Alle zeven eindcijfers 5 : verklaring D.

In de overige gevallen zijn de kandidaten geslaagd.

Candidaten, die het schriftelijke examen in scheikunde, natuurkunde en kennis van het menselijk lichaam met ruim voldoende resultaat hebben afgelegd, doch voor een van de overige gedeelten van het examen worden afgewezen, zijn bij herhaling van het examen vrijgesteld van examens in genoemde vakken.

Secities

Nederlandse Vereniging voor Fotografie, Fotochemie en Fotofysica.

(Sectie der Kon. Ned. Chem. Vereniging en der Ned. Natuurkundige Vereniging).

Symposium

over het „fotograferen” met röntgenstralen en geladen deeltjes, te organiseren door de Fotosectie van de Kon. Ned. Chem. Vereniging en van de Ned. Natuurkundige Vereniging te Utrecht,

in het Fysische Laboratorium, Bijlhouwerstraat 6, op Vrijdag 4 Februari 1955. Aanvang half elf des morgens.

Ochtendvoordrachten:

- Ir. J. B. le Poole, Electronenmicroscopie.
B. Combée, microradiografie.
Dr. Ir. W. J. Oosterkamp, Medische radiografie.
Dr. H. den Hertog, Industriële radiografie.

Middagvoordrachten:

- Prof. Dr. H. Frieser (Agfa), Auflösungsvermögen.
B. Koudijs, Kern-emulsies.
Prof. Ir. J. L. van Soest, Signaal-ruis verhouding en informatie.

Het secretariaat van bovengenoemde sectie, Bijlhouwerstraat 6, Utrecht zal op aanvraag aan niet-leden gaarne een convocatie met résumé's toezenden.

Chemische Kringen

Nijmeegse Chemische Kring. Vergadering op Dinsdag 21 December a.s. in de ontvangstzaal van de N.V. Kunstzijde-spinnerij NYMA. Aanvang 20 uur. Dr. J. J. Went zal spreken over *Energieproductie met behulp van kernreacties*.

Mededelingen van verwante verenigingen

Nederlandse Natuurkundige Vereniging.

Symposium

over Kernfysische Apparaten.

De N.N.V. organiseert op Vrijdag 7 Januari een symposium over „Kernfysische Apparaten” in het Natuurkundig Laboratorium der Vrije Universiteit, de Lairesestraat 174 te Amsterdam.

Programma:

- 10.15 h: Opening.
10.25 h: T. G. Pickavance (Harwell), Proton linear accelerator.
11.15 h: Discussie.
11.25 h: C. J. Bakker (Amsterdam), Het proton-synchrotron.
12.15 h: Discussie.
12.30 h: F. A. Heyn (Delft), Het proton-synchrotron te Delft.
12.45 h: Lunchpauze.
14.10 h: A. C. van Dorsten (Eindhoven), Een hoogspannings-generator onder druk voor neutronen-productie.
14.30 h: Discussie.
14.35 h: J. Kistemaker (Amsterdam), Nieuwere ontwikkelingen in de precisie-massaspectroscopie.
15.05 h: Discussie.
15.15 h: H. Nauta (Groningen), Spectrometrie van snelle neutronen.
15.35 h: Discussie.
15.40 h: F. E. L. ten Haaf (Amsterdam), De kicksorter van Hutchinson en Scarrott.
16.00 h: Discussie.

De voordrachten met discussie-opmerkingen zullen worden gepubliceerd in het Ned. T. v. Natuurk. Zij die geen lid zijn van de N.N.V. kunnen een overdruk van het verslag verkrijgen tegen betaling van f 1.80, bij vooruitbetaling te voldoen bij intekening tijdens het symposium of door storting op postgiro 263079 ten name van de Bureaucommissaris der Nederlandse Natuurkundige Vereniging te Arnhem, met vermelding van de naam van het symposium.

In de middagpauze is er gelegenheid à f 1.50 een koude lunch te gebruiken in de cantine van het laboratorium.

Opgave van deelneming aan het symposium dient te geschieden 'per briefkaart uiterlijk 4 Januari aan G. J. Nijgh, Zeeman Laboratorium, Plantage Muidergracht 4, Amsterdam-C. Het is noodzakelijk zich daarbij tevens aan te melden wanneer men aan de lunch in het laboratorium wenst deel te nemen.

Leden der Kon. Ned. Chem. Vereniging hebben toegang tot de wetenschappelijke vergaderingen en symposia der Ned. Natuurkundige Vereniging.

Proton Linear Accelerator.

T. G. Pickavance, A.E.R.E., Harwell.

Linear accelerators have the obvious advantages over other machines that they may readily be extended to give higher energies after the initial construction and that they present no beam extraction problems. There are difficulties associated with

particle stability, however, since the condition for phase-stable acceleration is one of transverse instability, and these difficulties are serious in the case of linear accelerators for heavy particles. It seems likely that the instability can be prevented in a practical machine with the help of alternating gradient focusing.

Large numbers of high-power R. F. sources have to be provided for a high energy linear accelerator, and although these may cost no more than the large magnet of a synchrocyclotron of comparable energy, they do represent a greater technological effort. The likely cost of a proton linear accelerator is such that it must be compared with a synchrocyclotron rather than a proton synchrotron because it is by far the cheapest machine for the highest energies. The case for the proton linear accelerator rests upon its greater versatility, and the likelihood of somewhat greater useful intensity than can be obtained with a synchrocyclotron, and the possibility of subsequent extension.

A proton linear accelerator is in an early stage of development at A. E. R. E., Harwell. The main characteristics of this project will be discussed.

Het proton-synchrotron.

C. J. Bakker.

In een P.S. zijn magneten opgesteld langs een ring. De baan van de protonen heeft een constante straal, zodat tijdens het versnellingsproces het magneetveld, en nauw gekoppeld hiermede de frequentie van de versnellende spanning, moet toenemen. In een P.S. met constante gradient van het magneetveld (Brookhaven, Berkeley) is de voorwaarde voor de stabiliteit van de vrije transversale of betatron oscillaties, dat $0 < n < 1$, waarin $n = -d \log B/d \log r$. De frequentie van deze oscillaties is van dezelfde orde als de omloopfrequentie der protonen. Protonen wier energie afwijkt van de „synchrone” oscilleren in energie, fase en straal rond de synchrone waarden, en met een frequentie die aanzienlijk kleiner is dan die van de vrije oscillaties.

In een proton-synchrotron met alternerende gradient is het magneetveld langs de ring onderverdeeld in een groot aantal sectoren, waarvan de gradient om de andere positief en negatief is. Er kunnen condities worden gevonden waaronder een dergelijk systeem focuserend werkt. De waarde van n kan nu zeer groot zijn. De golflengte der vrije oscillaties is nu veel kleiner dan in een P.S. met constante gradient. Tevens is de verplaatsing van de baan voor een afwijkende energie veel kleiner dan in een P.S. met constante gradient. Een en ander maakt dat in een P.S. met alternerende gradient de doorsnede van de vacuumkamer kleiner kan zijn; de magneten kunnen kleiner en derhalve goedkoper zijn.

Er worden hoge eisen gesteld aan de preciese opstelling van de sectoren. De machine is ook zeer gevoelig voor een afwijken-de lengte van een sector en voor een afwijking van de juiste waarde van n .

Te Brookhaven en door CERN te Genève worden machines ontworpen voor versneling van protonen tot 25 GeV.

Het proton-synchrotron te Delft

F. A. Heyn.

Enige bijzonderheden zullen worden gegeven over het te Delft in aanbouw zijnde proton-synchrotron.

Een hoogspanningsgenerator onder druk voor neutronenproductie.

A. C. van Dorsten.

Een beschrijving wordt gegeven van een, in een met samengeperst gas gevulde ketel opgesteld, hoogspanningsapparaat met ionenbron en ionenversnellingsbuis. Het apparaat is in het bijzonder ingericht voor het opwekken van een flux van snelle neutronen ter grootte van circa 10^{10} n/sec. De gebruikte reactie is ${}^1_0\text{D}^2(d,n){}^3_2\text{He}$ en de opvangplaat bestaat uit een laagje D_2O -ijs. Dit laagje is aangebracht op een in het vacuüm draaibare koperen schijf, welke inwendig met behulp van vloeibare stikstof gekoeld kan worden.

Er worden enige beschouwingen gegeven over dit type van apparaat en de daarmee bereikbare neutronen-intensiteiten.

Nieuwere ontwikkelingen in de precisie-massaspectroscopie.

J. Kistemaker.

De precisie-massabepalingen der isotopen van verschillende elementen, welke worden uitgevoerd teneinde de energie-inhoud van de atoomkernen te bepalen (z.g. massadeecten) hebben zich de laatste 6 jaren langs nogal uiteenlopende wegen bewogen:

1e. De klassieke massaspectrografie met fotografische registratie (Mattauch) is ionenoptisch aanmerkelijk verbeterd en nog steeds concurrerend met de moderne volgende methoden.

2e. De verfijnde magneetveld-massaspectrometertechniek met

stroomregistratie (Nier) werd mogelijk toen de electronenvermenigvuldigingsbuis beschikbaar was.

3e. Het chronotron van Goudsmit c.s., dat essentieel het verschil in looptijd voor verschillende massa's benut.

4e. De frequentie meetmethoden zoals het omegatron, de yo en de massasynchrometer, die alle gebruiken dat de cyclotron-frequentie omgekeerd evenredig is met de massa van het ion.

Een vergelijkend overzicht zal worden gegeven.

Spectrometrie van snelle neutronen.

H. Nauta.

De te bespreken spectrometer bestaat in principe uit twee scintillatietellers. Van neutronen, die in de scintillator van de eerste teller worden verstrooid en vervolgens in de tweede teller worden gedetecteerd, kan de energie worden bepaald. Verschillende methoden, die op dit principe berusten, zullen met elkaar worden vergeleken aan de hand van experimentele resultaten en berekeningen.

De kicksorter van Hutchinson en Scarrott.

F. E. L. ten Haaf.

Met de naam „kicksorter” wordt aangeduid een toestel dat een gegeven groep stoten van verschillende hoogte (bijv. een scintillatiespectrum) met behulp van een groot aantal kanalen naar de hoogte sorteert.

Bij het ontwerpen van een kicksorter treden twee problemen op de voorgrond:

1. de vraag, hoe een constante kanaalbreedte te handhaven,
2. de moeilijkheid van het registreren van een groot aantal getallen.

In de kicksorter van Hutchinson en Scarrott wordt alle omtrent de stoothoogte verkregen informatie „onthouden” door een acoustisch geheugen, bestaande uit een Ni-draad, waarin zich magnetostrictie golfjes voortbewegen. De inhoud hiervan is voortdurend zichtbaar op het scherm van een kathodestraalbuis. Hier-toe wordt de stoothoogteverdeling eerst getransformeerd in een verdeling van tijdintervallen. Dit geschiedt door de binnenkomende spanningstoten te verlengen en vervolgens te vergelijken met een in het apparaat opgewekte zaagtandspanning, die synchroon loopt met de geheugencyclus. De kanaalgrenzen worden bepaald met behulp van een oscillator, die de periode van de zaagtandspanning in een gewenst aantal gelijke intervallen verdeelt.

Nederlandse Astronomenclub.

Vergadering op Woensdag 5 Januari 1955
in de Sterrewacht te Leiden.

10.30 h: *Interacademiaal Sterrenkundig Colloquium.*

Prof. Dr. J. H. Oort: Coördinatie van het onderzoek van het Melkwegstelsel (naar aanleiding van het in Juni 1953 te Vosbergen nabij Groningen gehouden Symposium on Co-ordination of Galactic Research).

Dr. Th. Walraven: Twee-dimensionale classificatie van F-sterren door photoëlectrische photometrie met gebruikmaking van interferentiefilters (B. Strömgren). Deze voordracht geeft een illustratie van één onderdeel van het onderzoek van het Melkwegstelsel.

13.00 h: *Gemeenschappelijke lunch.*

14.00 h: *Vergadering van de Astronomenclub.*

Opening - Notulen - Jaarverslag van de penningmeester - Verkiezing nieuwe leden - Verslag Kascommissie - Rondvraag. Voordracht:

14.30 h: Dr. J. Houtgast: Het magneetveld van Venus afgeleid uit aardmagnetische storingen.

ca. 16.30 h: Einde van de vergadering.

Leden der Kon. Ned. Chem. Vereniging kunnen de wetenschappelijke bijeenkomsten der Nederlandse Astronomenclub bijwonen. Hun wordt echter verzocht tevoren van hun komst aan de secretaris van de Ned. Astronomenclub kennis te geven.

Deze vergadering wordt bij wijze van uitzondering niet op Zaterdag gehouden. Hierdoor zullen alle leraren de gehele vergadering kunnen bijwonen, waarvan naar het bestuur hoopt, ruim gebruik zal worden gemaakt.

Mededelingen van verschillende aard

2e Internationale tentoonstelling voor Techniek en Industrie
17 Sept.—2 October 1955, Charleroi.

Van 17 September tot 2 October 1955, zal in het Tentoonstellingspaleis te Charleroi de tweede Internationale Tentoonstelling voor Techniek en Industrie worden gehouden, verdeeld over de volgende expositiegroepen.

- 1) *Mijnen en steengroeven* en exploitatiematerieel.
- 2) *Ij-er- en staalindustrie*: gieterijen, stansen, walsen, pletten, stempelen, non ferro metalen.
- 3) *Metalen en mechanische constructies*: constructies van transportmaterieel, machines, industriële inrichtingen, instrumentenbouw, plaatijzerwerk.
- 4) *Electriciteit-electronica*: industrieel electrisch materiaal, telecommunicatie, signalisatie, electronica, medische electriciteit, ontloadingslampen en -buizen, accumulatoren, isolatiemateriaal.
- 5) *Glasnijverheid*: vlakglas, holglas.
- 6) *Chemische industrie*: fabricage van organische en anorganische stoffen, laboratoriumapparaten.
- 7) *Keramische industrie*: industriële keramiek, keramiek voor de bouw- en kunstkeramiek, terracotta-industrie.
- 8) *Energieopwekking*: gas- en elektriciteitsbedrijven.

Aan de in September j.l. gehouden tentoonstelling namen 505 Belgische en 413 buitenlandse firma's deel, waaronder 24 Nederlandse.

Viering 5 Lustrum „Utrechtse Chemische Club 1929”.

3, 4 en 5 Februari 1955.

Aan alle chemici die na 1929 aan de Rijksuniversiteit te Utrecht hun studie beëindigden, brengt het huidige bestuur der „Utrechtse Chemische Club 1929” het heugelijke feit ter kennis, dat op 3, 4 en 5 Februari 1955 deze vereniging het bereiken van haar 5e lustrum op feestelijke wijze hoopt te vieren.

Speciaal de 4e Februari zal in het teken staan van de feestelijke viering. Op deze dag zal in de morgenuren het lustrum officieel worden geopend met een feestrede; bestuur en lustrumcommissie stellen zich voor in de middaguren te recipiëren, terwijl dan tevens ruimschoots gelegenheid zal bestaan voor het ontmoeten van oude studievrienden en het bezoeken van de tentoonstelling, ter gelegenheid van dit lustrum georganiseerd in het Organisch Chemisch Laboratorium. Des avonds zal, na een diner in het Universiteitshuis, in het gebouw voor Kunsten en Wetenschappen de feestavond worden gehouden.

Voorzover hun adressen bekend waren ontvingen alle oud-Utrechtse chemici reeds een rondschriften, behelzende een uitnodiging tot en een voorlopig programma van deze lustrumviering. Degenen die dit rondschriften nog niet ontvingen, wordt verzocht zich in verbinding te stellen met de ab-actis der lustrumcommissie, Mej. A. Abcouwer, Fr. Schubertstraat 29 te Utrecht.

Het bestuur der „U.C.C.” hoopt onder de feestgangers zeer vele oud-leden te mogen ontmoeten.

Vraag en Aanbod

Plaatsing geschiedt alleen voor leden der Kon. Ned. 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:

1e plaatsing.

- * Pharm. Tijdschr. v. Ned.-Indië 1924.
- Pharm. Weekblad 1916.

Ter overneming aangeboden:

1e plaatsing.

- * 1 triple beam balans in redelijke staat.
- * Chem. Abstr. 1949 en 1950 compleet, los.
- * v. Rijnberk, Ned. leerb. d. physiol. 7 dln 1947/51.
- J. Boeke, Leerb. d. algem. en bijzondere weefselleer dl. I 1939.
- Branca et Verne, Précis d'histologie, 1947.
- Buytendijk, Leerb. d. algem. physiol. 1927.
- Rein, Physiologie des Menschen, 1941.
- v. d. Broek, Leerb. d. typograf. ontleedkunde v. d. mens, 1948.
- Lovatt Evans (Stanley), Principles of human Physiology, 9th ed.
- Thorpe, Biochemistry for medical students, 4e druk.
- Pauling, General chemistry.
- Treadwell, Leerb. d. anal. Chemie, dl. II, 1946.
- Remy, Leerb. d. anorg. Chemie, 1939.
- Donkere veld condensator.

Aangeboden betrekkingen

Zie de advertenties in no. 50.

Aan het laboratorium voor physiologische Chemie der Universiteit van Amsterdam is tegen 1 Februari 1955 te vervullen de functie van natuurwetenschappelijk ambtenaar.

Vereenigde Octrooibureaux te 's-Gravenhage, zoeken een academisch gevormde scheikundige.

De Gasstichting te 's-Gravenhage zoekt een scheikundig ingenieur of Chem. Drs.

Gevraagde betrekkingen

804. Org. chem. dra., 31 jaar, wonende in het centrum van het land, met ruim 6 jaar ervaring in research (voorn. aetherische oliën), documentatie-werkzaamheden en rapportage zoekt gedeeltelijke werkkring, ook als leraar.
849. Dr. in de scheikunde, in het Zuiden van het land, wenst zijn vrije tijd (enige middagen en avonden en vacaties) productief te maken.
860. Chemisch doctorandus zou gaarne zijn vrije tijd productief maken, liefst in het Westen van het land.
870. Scheikundig ingenieur met jarenlange ervaring op levensmiddelengebied, meer speciaal oliën en vetten, ook werkzaam geweest op ander gebied, zoekt werkkring.
871. Chemisch doctorandus met laboratorium- en onderwijs-ervaring zoekt plaatsing, ook in het buitenland.
885. Chem. doctorandus met enige jaren ervaring op gebied van de diazotypie zoekt werkkring.
876. Dr. Scheikunde, met veelzijdige twintigjarige ervaring, heeft nog een dag per week beschikbaar voor een adviserende functie.
878. Scheikundig ingenieur met grondige ervaring verleent adviezen over kleurcarbolineum; papier, carton en de verwerking daarvan; plastictoepassingen; insecticiden, bouwmaterialen, turf, vloerbedekkingen. Belangrijke recepturen kunnen verstrekt worden.
879. Chem. Dra. met zeer lange en grondige ervaring in het vertalen van technische artikelen, octrooien, enz. voornamelijk uit het Ned., Engels en Duits in het Frans, zoekt thuiswerk.
882. Scheikundig ingenieur met ervaring op chemisch-technisch gebied en in het ontwerpen en berekenen van apparaten en fabrieksinstallaties, zoekt opdrachten.
881. Chem. Drs., gerepatriëerd na veeljarig verblijf in Indonesië (suikerindustrie) zoekt een betrekking, bij voorkeur management, organisatie of advies, event. gedeeltelijke werkkring.
884. Drs. (analytisch chemicus), wonende te Amsterdam zoekt werkzaamheden in de avonduren als leraar (ervaring), literatuurstudie of anderszins.

Agenda van vergaderingen

- 21 Dec.: Nijmeegse Chemische Kring (Nijmegen): Dr. J. J. Went, Energieproductie met behulp van kernreacties. Zie Chem. Weekblad pg. 902.
- 23 Dec.: Kon. Ned. Chem. Vereniging (Amsterdam). Wintervergadering. Zie Chem. Weekblad pg. 692 en 858.
- 5 Jan. '55: Nederlandse Astronomenclub (Leiden). Zie het programma in Chem. Weekblad pg. 903.
- 7 Jan. '55: Contactgroep Opvoering Productiviteit (Hilversum). Versnelde scholingsdag. Zie Chem. Weekblad pg. 879.
- 28 Jan. '55: Rubber-Stichting (Delft). Symposium over kristallisatie van polymeren met groot molecuulgewicht. Zie Chem. Weekblad pg. 879.
- 4 Febr. '55: Ned. Ver. voor Fotografie, Fotochemie en Foto-fysica (Utrecht). Symposium over het fotograferen met röntgenstralen en geladen deeltjes. Zie het programma in Chem. Weekblad pg. 902.