

CHEMISCH WEEKBLAD

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

Hoofdredacteur: Dr. W. P. JORISSEN, Leiden, 11 Hooge Rijndijk, Telefoon 1449.

Redactie-Commissie: Dr. G. C. A. van Dorp, Prof. Dr. N. Schoorl, S. Schwarz, Dr. A. J. C. de Waal.

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

INHOUD: Mededeelingen van het Algemeen Bestuur der Nederlandsche Chemische Vereeniging. — Aanbieden en gevraagde betrekkingen. — Dr. J. J. van Laar, Eenige eenvoudige voorbeelden van phasenevenwichten door toepassing van de theorie van den thermodynamischen potentiaal. — Boekaankondigingen. — Chemische kringen. — Personalialia, enz. — Ingekomen verhandelingen. — Ter bespreking ontvangen boeken. — Correspondentie, enz. — Ingezonden. — Vraag en aanbod.

MEDEDEELINGEN VAN HET ALGEMEEN BESTUUR DER NEDERLANDSCHE CHEMISCHE VEREENIGING.

Aangenomen als leden:

Ir. J. van Aken, Delft, Beestenmarkt 26.
Joh. Gandrup, Djember (Java), dir. Besoekisch Proefstation te Djember.
Ir. W. Voerman, Delft, Binnenwatersloot 12, repetitor, adviseerend ing., photograaf.

Aangenomen als buitengewoon lid:

J. Th. Uges, pharm. cand., Arnhem, Steenstraat 56b.

Candidaat-leden:

Ir. G. J. A. van Wagenveld, Gorinchem, Groote Haarschedekade 1;
voorgesteld door Dr. Ir. M. J. van Tussenbroek en Prof. Dr. H. I. Waterman, beiden te Delft.
M. Spillenaar Bilgen, Nijmegen, Hotel Mariënboom, adj. dir. N.V. Papierfabriek „Gelderland” te Nijmegen;
voorgesteld door Dr. A. D. Donk en Dr. W. P. Jorissen.

Candidaat-buitengewone leden:

G. van Kleef, chem. cand., Alphen a. d. Rijn, Prins Hendrickstraat 27;
voorgesteld door Dr. J. van Alphen te Voorschoten en Drs. J. G. Kerkhof te Leiden.
A. Sarluy, chem. cand., Amsterdam, Koninginneweg 158;
voorgesteld door Drs. H. Gerding te Baarn en Dr. J. M. Bijvoet te Velsen.
Jac. Stuurman, techn. stud., Delft, Poortlandlaan 112 (vacantie-adres: Koog a. d. Zaan, Lagedijk 27);
voorgesteld door Dr. J. Spuyman te Vlissingen en Dr. A. D. Donk te Haarlem.
H. A. Cysouw, chem. cand., Utrecht, Joh. de Wittstraat 2, ass. prop. chem.;
voorgesteld door J. H. v. d. Horst te Utrecht en A. K. W. A. v. Lieshout te 's-Hertogenbosch.

Adresveranderingen:

A. Gutzwiller, Wien XXI, Pilzgasse 31, techn. dir. Shell-Floridsdorfer Oelfabriek, G. m. b. H.

Aangeboden en gevraagde betrekkingen.

Aangeboden betrekkingen:

Te Haarlem wordt gevraagd tegen 1 April a.s. aan de Middelbare School voor Meisjes met 5-j. c. (Directrice Mej. J. Berdenis van Berlekom) eene leerares in natuur- en scheikunde, maximum aantal lesuren 16 per week, (plus laboratorium-uren). Jaarwedde: naar gelang van diensttijd en lesuren. Inlichtingen verstrekt de Directrice. Sollicitatie (op zegel), vrachtfrij in te zenden aan den Burgemeester, vóór of op 1 Februari (dus heden).

Industrieel onderneming op chem.-techn. gebied in de nabijheid van Rotterdam vraagt een ingenieur met commerciëlen aanleg om opgeleid te worden tot assistent van de Directie. Eenige praktische ervaring gewenscht. Zie verder adv. in No. 4 van dit blad.

Industrieel onderneming vraagt voor spoedige indiensttreding voor hare patent-afdeeling een octrooibezorger of scheikundig ingenieur met kennis van octrooizaken. Goede talenkennis vereischt. Zie verder adv. in No. 3 van dit blad.

Gevraagde betrekkingen:

61. *Scheikundig ingenieur*, diploma Delft 1926, oud 27 jaar, zoekt plaatsing. Praktijk: suikercampagnes, verfstoffen en textiel-oliën, vetraffinage; prima referentiën. Voorkeur als bedrijfschemicus.

73. *Doctor in de scheikunde*, met practijk als leider research-werk, wenscht anderen leidenden werkkring.

75. *Scheikundig ingenieur*, diploma 1920, zoekt plaatsing als bedrijfsingenieur. Langdurige practijk als zoodanig, ook in Indië.

77. *Dr. ing. (phys. chem.)*, 43 j., langdurige practijk (techniek en Keuringsdienst) zoekt betrekking.

78. Geroutineerd *scheikundig ingenieur*, Dr. techn., met ervaring in het laboratorium en bedrijf, wenscht anderen werkkring. Prima referenties. Voorkeur bedrijfschemicus.

Dr. A. D. DONK, *secretaris-penningmeester*.
Verspronckweg 100, Haarlem, telef. 12928.

De Penningmeester verzoekt hierbij den leden, hun contributie over 1930 te voldoen door storting of overschrijving op de postgiro-rekening 7680 (te Haarlem) of door overboeking op de rekening „Nederlandsche Chemische Vereeniging en Dr. A. D. DONK” bij de Amsterdamsche Bank, bijkantoor Haarlem, of per postwissel.

Het bedrag der contributie is voor 1930:

Voor leden in Nederland . . .	f 15.—, met Recueil: f 21.—.
„ „ „ Ned. Indië . . .	„ 16.—, „ „ 22.—.
„ „ „ het Buitenland . . .	„ 18.—, „ „ 24.—.

Aan de Indische leden der Nederlandsche Chemische Vereeniging.

De Secretaris-Penningmeester verzoekt beleefd, de contributie over 1930 zooveel mogelijk vóór 1 Mei a.s. op te zenden. Na 1 Juni zal over de dan nog openstaande bedragen per postkwitantie worden gedisponeerd; de inningskosten moeten daarbij tot een bedrag van f 1.— in rekening worden gebracht.

Bureau der Redactie.

Men wordt dringend verzocht alle zendingen, bestemd voor de Redactie van Chem. Weekblad en Recueil te adresseren naar: Zoeterwoudsche Singel 15, Leiden (zonder toevoeging van den naam van den hoofdredacteur).

541.12:536.775
EENIGE EENVOUDIGE VOORBEELDEN
VAN PHASENEVENWICHTEN DOOR
TOEPASSING VAN DE THEORIE VAN DEN
THERMODYNAMISCHEN POTENTIALAAL *)

door
J. J. VAN LAAR.

I. Inleiding.

In mijne „Sechs Vorträge“¹⁾ liet ik reeds zien, hoe gemakkelijk men verschillende fysisch-chemische problemen door middel van de exacte theorie van den thermodynamischen potentiaal kan behandelen. De zeer algemeen gehouden en implicite behandelingswijze van Gibbs had er destijds bij chemici (en physici) een zeer begrijpelijken schrik ingebracht, die ook later door de meer explicite behandelingswijze van Duhem niet geheel werd verdreven. Want ook deze gebruikte geen (zelfs heel algemeen gehouden) toestandsvergelijking, zoodat de meeste zijner formules (van onder tot boven met indices voorzien!) van geheel formeelen aard bleven. Ditzelfde was met de ongeveer gelijktijdig gepubliceerde Verhandelingen van Planck het geval, hoewel Planck veel duidelijker en leesbaarder was dan Duhem. Eerst van der Waals blies in zijn beroemde theorie der binaire mengsels de theorie van den thermodynamischen potentiaal (of vrije energie) leven in, door een zeer gelukkige combinatie van deze theorie met zijn eenvoudige toestandsvergelijking. Want — het kan met van der Waals niet genoeg gezegd en herhaald worden — de in hun wezen zuiver *formeele* betrekkingen der Thermodynamica wachten, om op concrete gevallen met succes te kunnen worden toegepast, op een *toestandsvergelijking*, al is de vorm daarvan dan ook zoo algemeen mogelijk. En hoewel men in vele gevallen (wij zullen dit in Hoofdstuk III zien) ook zonder toestandsvergelijking tot een goed resultaat kan komen, zoo worden toch alleen door deze de anders onbepaald blijvende grootheden in hunne *fysische* beteekenis nader gepreciseerd.

II. De differentiaalquotienten naar T en p.

Beginnen wij eens met op geheel exacte wijze de bekende differentiaalquotienten van den thermodynamischen potentiaal Z en van de z.g. „evenwichtskonstante“ K naar T en p af te leiden. Voeren wij daartoe voor het gemak een functie $\varphi = Z : RT$ in²⁾. Daar $Z = E + pV - TS$ is, zoo is blijkbaar³⁾

$$\varphi = \frac{E + pV}{RT} - \frac{S}{R}.$$

Hieruit volgt dus door *totale* differentiatie, waarbij T, p en de molecuulgetallen n_1, n_2 , enz. als veranderlijken beschouwd worden:

*) Bewerkt naar een voordracht, gehouden voor den Leidschen Chemischen Kring op 29 October 1929.

¹⁾ Leipzig, Vieweg 1906. Deze „Voorlezingen“ werden het eerst op verzoek van mijn vriend Dr. Jorissen gepubliceerd in het Chemisch Weekblad van 1905. Daarbij werd ter inleiding ook de Voordracht over niet-verdunde oplossingen en den osmotischen druk gevoegd, op 15 Oct. 1904 voor het Bataafsch Genootschap te Rotterdam gehouden; dus zooals de Voorzitter Dr. Jorissen terecht in herinnering bracht, juist 25 jaar vóór deze Leidsche Voordracht. Ik was het geheel vergeten.

²⁾ Planck deelde door —RT.

³⁾ Wegens het ontbreken van het letterteken groote φ is hier en in het vervolg overal φ gedrukt. φ_1, φ_2 , enz. blijven klein.

$$d\varphi = -\frac{E + pV}{RT^2} dT + \frac{1}{RT} (dE + p dV + V dp)_{n_1 \text{ enz. konst.}} - \frac{1}{R} (dS)_{n_1 \text{ enz. konst.}} + \left[\frac{\partial \varphi}{\partial n_1} dn_1 + \frac{\partial \varphi}{\partial n_2} dn_2 + \dots \right]_{p, T \text{ konst.}}$$

Nu is $(TdS = dE + p dV)_{n_1 \text{ enz. konst.}}$, dus

$$(dE + p dV + V dp)_{n_1 \text{ enz. konst.}} = (TdS + V dp)_{n_1 \text{ enz. konst.}}$$

derhalve wordt ten slotte:

$$d\varphi = -\frac{E + pV}{RT^2} dT + \frac{V}{RT} dp + (\varphi_1 dn_1 + \varphi_2 dn_2 + \dots), \quad (1)$$

daar $TdS : RT$ wegvalt tegen $-dS : R$, terwijl verder voor de z.g. *moleculaire* potentialen $\frac{\partial \varphi}{\partial n_1}$ enz. geschreven is φ_1 enz.

De fundamenteele vergelijking (1) is rijk aan gevolgtrekkingen. In de *eerste* plaats volgt er uit — daar bij *evenwicht* tusschen verschillende reageerende componenten in ééne phase, of in meer dan eene phase, de totale potentiaal $\varphi (= Z : RT)$ niet meer veranderen mag, wanneer bij T en p konstant nog virtueele veranderingen der molecuulgetallen n_1 enz. gedacht worden — dat alsdan $(d\varphi)_{p, T} = 0$ zal zijn, d.w.z.

$$\varphi_1 dn_1 + \varphi_2 dn_2 + \dots = 0.$$

[Daar T en p hierbij konstant gehouden worden, zal men natuurlijk ook hebben $\mu_1 dn_1 + \mu_2 dn_2 + \dots = 0$,

waarin $\mu_1 = \frac{\partial Z}{\partial n_1}$, enz. de oorspronkelijke, niet door RT gedeelde, moleculaire thermodynamische potentialen zijn].

Voert men nu de coëfficiënten ν_1 enz. der *reactievergelijking* in, zoo is blijkbaar $dn_1 = \nu_1 dn$, $dn_2 = \nu_2 dn$, waarbij dn betrekking heeft op de voor alle reageerende moleculen gelijke oneindig kleine verandering (in gr. mol.) van de molecuulgetallen, indien deze virtueel slechts met één oneindig kleine „moleculaire“ hoeveelheid zouden toenemen. Voor de verdwijnende moleculen (in het eerste lid der reactievergelijking) zullen de coëfficiënten dus negatief zijn, en voor de nieuw ontstane moleculen (in het tweede lid dezer vergelijking), positief. Men heeft dus, deelvende door dn:

$$\nu_1 \varphi_1 + \nu_2 \varphi_2 + \dots = 0, \text{ of } \Sigma (\nu_i \varphi_i) = 0, \quad (2)$$

hetgeen de meest algemeene vorm van de evenwichtsvergelijking voor elke mogelijke en denkbare chemische of fysische verandering voorstelt. Zoo zal bv. bij het verdampingsevenwicht $-\varphi_1 + \varphi_2 = 0$ of $\varphi_1 = \varphi_2$ zijn, wanneer een oneindig kleine moleculaire hoeveelheid dn van de vloeistof (of van een der componenten) overgaat in één dergelijke hoeveelheid van den damp. En heeft men in een homogene gasphase bv. het evenwicht $2 \text{ H}_2\text{O} \rightleftharpoons 2 \text{ H}_2 + \text{O}_2$, dan zal $-2\varphi_1 + 2\varphi_2 + \varphi_3 = 0$ zijn. Enz. Enz.

In de *tweede* plaats volgt uit (1):

$$\frac{\partial \varphi}{\partial T} = -\frac{E + pV}{RT^2}; \quad \frac{\partial \varphi}{\partial p} = \frac{V}{RT}.$$

Gedifferentieerd t. o. v. n_1 bv., wordt dit:

$$\frac{\partial \varphi_1}{\partial T} = -\frac{e_1 + p\nu_1}{RT^2}; \quad \frac{\partial \varphi_1}{\partial p} = \frac{\nu_1}{RT},$$

en analoge uitdrukkingen voor $\frac{\partial \varphi_2}{\partial T}$ enz. Hier staat

dus e_1 voor $\frac{\partial E}{\partial n_1}$, v_1 voor $\frac{\partial V}{\partial n_1}$, enz. Nu volgt uit

$$\varphi = \frac{E + pV}{RT} - \frac{S}{R} \text{ onmiddellijk:}$$

$$\varphi_1 = \frac{\partial \varphi}{\partial n_1} = \frac{e_1 + pv_1}{RT} - \frac{s_1}{R} = \left(\frac{e_1 + pv_1}{RT} - \frac{s_1'}{R} \right) + \log c_1 = \varphi_1' + \log c_1,$$

wanneer $s_1 = \frac{\partial S}{\partial n}$ vervangen wordt door $s_1' - R \log c_1$, waarin s_1' de z.g. „concentratievrije” moleculaire entropie voorstelt.

Heeft men nu een willekeurige reactie, waarbij $\nu_1 \varphi_1 + \nu_2 \varphi_2 + \dots = 0$ is, en onderstellen wij voor het gemak der schrijfwijze slechts twee termen, en bovendien $\nu_1 = -1$, $\nu_2 = +1$, waardoor in het volgende niets wezenlijks verandert, dan volgt uit $-\varphi_1 + \varphi_2 = 0$:

$$(-\varphi_1' + \varphi_2') + (-\log c_1 + \log c_2) = 0.$$

Zet men nu

$$\varphi_1' - \varphi_2' = \log K. \quad (3)$$

dan volgt hieruit de bekende vergelijking $\frac{c_2}{c_1} = K$, waarin dan K (de z.g. „evenwichtskonstante”) door φ_1' en φ_2' in het algemeen, behalve van T en p , bij „niet verdunde” fasen nog in geringe mate van de molecuulgetallen n_1 , n_2 , enz. zal afhankelijk zijn. [Zijn ν_1 en ν_2 resp. niet -1 en $+1$, dan verkrijgen c_1 en c_2 in c_3 : $c_1 = K$ natuurlijk andere exponenten, en wordt in het algemeen $\frac{c_2^{\nu_2}}{c_1^{\nu_1}} = K$, terwijl $-\varphi_1' + \varphi_2'$ dan $\nu_1 \varphi_1' + \nu_2 \varphi_2'$ wordt].

Wij hebben dus ten slotte:

$$\frac{\partial \log K}{\partial T} = \frac{\partial (\varphi_1' - \varphi_2')}{\partial T} = \frac{\partial (\varphi_1 - \varphi_2)}{\partial T} = \frac{(e_2 - e_1) + p(v_2 - v_1)}{RT^2}$$

$$\text{en } \frac{\partial \log K}{\partial p} = \frac{\partial (\varphi_1' - \varphi_2')}{\partial p} = \frac{\partial (\varphi_1 - \varphi_2)}{\partial p} = -\frac{v_2 - v_1}{RT}$$

met inachtneming van de boven afgeleide uitdrukkingen voor $\frac{\partial \varphi_1}{\partial T}$ enz. Derhalve, met

$$\left. \begin{aligned} e_2 - e_1 &= \frac{\partial E}{\partial n_2} - \frac{\partial E}{\partial n_1} = \Delta E \\ v_2 - v_1 &= \frac{\partial V}{\partial n_2} - \frac{\partial V}{\partial n_1} = \Delta V \end{aligned} \right\}$$

waarin dus ΔE en ΔV de (differentieele) veranderingen van E en V per Gr. aeq. der reactie voorstellen:

$$\left. \begin{aligned} \frac{\partial \log K}{\partial T} &= \frac{\Delta E + p \Delta V}{RT^2} = \frac{Q}{RT^2} \\ \frac{\partial \log K}{\partial p} &= -\frac{\Delta V}{RT} \end{aligned} \right\}, \dots (4)$$

wanneer wij voor $\Delta E + p \Delta V$ de totale reactiewarmte (in arbeidseenheden) Q schrijven.

De formules (4), voor bijzondere, eenvoudige gevallen reeds door van 't Hoff en Planck afgeleid, gelden dus geheel algemeen. Zooals ik destijds heb aangetoond⁴⁾ blijven deze betrekkingen gelden ook

⁴⁾ Zie Livre jubilaire, dédié à H. A. Lorentz (11 Dec. 1900), p. 484-496, waarin ook bovenstaande geheel algemeene afleiding, welke ik reeds in 1894 had gegeven, werd herhaald.

in alle gevallen, waarbij associatie of electrolytische dissociatie in het spel is, mits men dan bij ΔE en ΔV slechts de totale veranderingen van E en V , dus met inachtneming der gelijktijdig veranderende associatie- en dissociatiegraden, in rekening brengt.

III. Uitdrukkingen voor e_1 , s_1 en μ_1 (resp. e_2 , s_2 en μ_2) bij binaire mengsels⁵⁾.

a. Energie.

Uit $E = E_0 + KT - A/V$, geldend wanneer A en B in de algemeene toestandsvergelijking

$$\left(p + \frac{A}{V^2}\right)(V-B) = (n_1 + n_2)RT$$

geen functies van T en V zijn [is dit wel het geval, dan wordt $\frac{A}{V}$, ontstaan uit $\int (T \frac{dp}{dt} - p) dv$ gecompliceerder], volgt:

$$\left. \begin{aligned} e_1 &= \frac{\partial E}{\partial n_1} = (e_1)_0 + k_1 T - \frac{\partial}{\partial n_1} \frac{A}{V} \\ e_2 &= \frac{\partial E}{\partial n_2} = (e_2)_0 + k_2 T - \frac{\partial}{\partial n_2} \frac{A}{V} \end{aligned} \right\}$$

Hierin is A/V een homogene functie van den eersten graad t.o. der molecuulgetallen $n_1 = n(1-x)$ en $n_2 = nx$, derhalve zal (zie § VIII, formules (13))

$$n \frac{\partial}{\partial n_1} \frac{A}{V} = \frac{A}{V} - x \frac{d}{dx} \frac{A}{V}; \quad n \frac{\partial}{\partial n_2} \frac{A}{V} = \frac{A}{V} + (1-x) \frac{d}{dx} \frac{A}{V}$$

zijn, hetgeen men gemakkelijk volgens het theorema van Mac Laurin in den vorm

$$\left. \begin{aligned} n \frac{\partial}{\partial n_1} \frac{A}{V} &= n \frac{a_1}{(v_1)_0} - \frac{1}{2} x^2 \frac{d^2}{dx^2} \left(\frac{A}{V} \right)_{x=0} - \dots \\ n \frac{\partial}{\partial n_2} \frac{A}{V} &= n \frac{a_2}{(v_2)_1} - \frac{1}{2} (1-x)^2 \frac{d^2}{dx^2} \left(\frac{A}{V} \right)_{x=1} + \dots \end{aligned} \right\}$$

kan brengen. Immers

$$\left. \begin{aligned} y - x \frac{dy}{dx} &= \left[y_0 + x \left(\frac{dy}{dx} \right)_0 + \frac{1}{2} x^2 \left(\frac{d^2 y}{dx^2} \right)_0 + \dots \right] - \\ &- x \left[\left(\frac{dy}{dx} \right)_0 + x \left(\frac{d^2 y}{dx^2} \right)_0 + \dots \right] = y_0 - \frac{1}{2} x^2 \left(\frac{d^2 y}{dx^2} \right)_0 - \dots \\ y + (1-x) \frac{dy}{dx} &= \left[y_1 - (1-x) \left(\frac{dy}{dx} \right)_1 + \frac{1}{2} (1-x)^2 \left(\frac{d^2 y}{dx^2} \right)_1 - \dots \right] + \\ &+ (1-x) \left[\left(\frac{dy}{dx} \right)_1 - (1-x) \left(\frac{d^2 y}{dx^2} \right)_1 + \dots \right] = y_1 - \frac{1}{2} (1-x)^2 \left(\frac{d^2 y}{dx^2} \right)_1 + \dots \end{aligned} \right\}$$

er op lettende dat $\frac{d}{d(1-x)} = -\frac{d}{dx}$ is. Stelt men dan

$$\frac{1}{2} \left(\frac{d^2}{dx^2} \frac{A}{V} \right)_{x=0} = n(x_1)_0, \quad \frac{1}{2} \left(\frac{d^2}{dx^2} \frac{A}{V} \right)_{x=1} = n(x_2)_1, \text{ zoo}$$

hebben wij terstond:

$$\left. \begin{aligned} \frac{\partial}{\partial n_1} \frac{A}{V} &= \frac{a_1}{(v_1)_0} - (x_1)_0 x^2 - \dots \\ \frac{\partial}{\partial n_2} \frac{A}{V} &= \frac{a_2}{(v_2)_1} - (x_2)_1 (1-x)^2 + \dots \end{aligned} \right\}$$

Maar — dan gelden deze uitdrukkingen, wegens de afgebroken reeksontwikkeling, alleen voor kleine waarden van x , resp. $1-x$; terwijl men, met behulp van de bekende uitdrukking van v. d. Waals voor A , de bovenstaande differentiaalquotienten van A/V door gesloten uitdrukkingen kan voorstellen, welke

⁵⁾ Dit Hoofdstuk is in mijne Voordracht weggelaten, de uitkomsten bekend onderstellend, maar hier ter wille der duidelijkheid en volledigheid wederom ingelascht.

voor alle waarden van x geldig zijn. Immers dan is

$$\frac{A}{V} = \frac{n_1^2 a_1 + 2 n_1 n_2 a_{12} + n_2^2 a_2}{n_1 v_1 + n_2 v_2} = n_1 \frac{a_1}{v_1} + n_2 \frac{a_2}{v_2} - \frac{n_1 n_2}{v_1 v_2} \frac{a_1 v_2^2 - 2 a_{12} v_1 v_2 + a_2 v_1^2}{V},$$

waarin voor V als *homogene* functie van den *eersten* graad t. o. v. n_1 en n_2 (zie § VIII, formule (a)) geschreven is $n_1 \frac{\partial V}{\partial n_1} + n_2 \frac{\partial V}{\partial n_2} = n_1 v_1 + n_2 v_2$. Hierin zullen dus in het algemeen de grootheden v_1 en v_2 nog (zwakke) functies van n_1 en n_2 zijn. Deze kunnen echter bij de differentiatie van A/V t. o. v. n_1 en n_2 als konstanten worden behandeld, aangezien in bv. $\frac{\partial}{\partial n_1} \frac{A}{V} = \left(V \frac{\partial A}{\partial n_1} - A v_1 \right) : V^2$ geen differentiaalquotienten van v_1 en v_2 meer voorkomen, en het dus onverschillig is of v_1 en v_2 als konstant dan wel als veranderlijk worden beschouwd.⁶⁾

Wij hebben alzoo:

$$\frac{\partial A}{\partial n_1 V} = \frac{a_1}{v_1} - \frac{n_2 D}{v_1 v_2} \frac{\partial n_1}{\partial n_1 V}; \quad \frac{\partial A}{\partial n_2 V} = \frac{a_2}{v_2} - \frac{n_1 D}{v_1 v_2} \frac{\partial n_2}{\partial n_2 V},$$

wanneer voor $a_1 v_2^2 - 2 a_{12} v_1 v_2 + a_2 v_1^2$ wordt geschreven D . Derhalve wordt:

$$\left. \begin{aligned} \frac{\partial A}{\partial n_1 V} &= \frac{a_1}{v_1} - \frac{n_2 D}{v_1 v_2} \frac{V - n_1 v_1}{V^2} \\ \frac{\partial A}{\partial n_2 V} &= \frac{a_2}{v_2} - \frac{n_1 D}{v_1 v_2} \frac{V - n_2 v_2}{V^2} \end{aligned} \right\}$$

of $\frac{\partial A}{\partial n_1 V} = \frac{a_1}{v_1} - n_2^2 \frac{D}{v_1 V^2}$; $\frac{\partial A}{\partial n_2 V} = \frac{a_2}{v_2} - n_1^2 \frac{D}{v_2 V^2}$, aangezien $V - n_1 v_1 = n_2 v_2$ is, en $V - n_2 v_2 = n_1 v_1$ ⁷⁾. Men heeft dus ten slotte met $n_1 = n(1-x)$, $n_2 = nx$ en $V = n_1 v_1 + n_2 v_2 = n((1-x)v_1 + xv_2) = n(v_1 + x(v_2 - v_1)) = nv_1 \left(1 + \frac{v_2 - v_1}{v_1} x\right) = nv_1(1 + rx)$, terwijl $v_2 = v_1(1 + r)$ is:

$$\left. \begin{aligned} \frac{\partial A}{\partial n_1 V} &= \frac{a_1}{v_1} - x^2 \frac{D}{v_1^3 (1 + rx)^2} \\ \frac{\partial A}{\partial n_2 V} &= \frac{a_2}{v_2} - (1-x)^2 \frac{D}{v_1^3 (1 + r) (1 + rx)^2} \end{aligned} \right\}.$$

Schrijft men nu weer voor D hare waarde (zie boven) en stellen wij

$$\left. \begin{aligned} \frac{a_1 v_2^2 - 2 a_{12} v_1 v_2 + a_2 v_1^2}{v_1^3 (1 + rx)^2} &= \alpha_1 \\ \frac{a_1 v_2^2 - 2 a_{12} v_1 v_2 + a_2 v_1^2}{v_1^3 (1 + r) (1 + rx)^2} &= \alpha_2 \end{aligned} \right\}, \quad \dots (a)$$

⁶⁾ Trouwens, beschouwt men v_1 en v_2 als functies van n_1 en n_2 , dan zal blijken (er op lettend dat $\frac{a_1 v_2^2 - 2 a_{12} v_1 v_2 + a_2 v_1^2}{v_1 v_2} = a_1 \frac{v_2}{v_1} - 2 a_{12} + a_2 \frac{v_1}{v_2}$ is), dat — na voor $\frac{\partial v_2}{\partial n_1}$ te hebben geschreven $\frac{\partial v_1}{\partial n_2}$ (immers $v_2 = \frac{\partial V}{\partial n_2}$ en $v_1 = \frac{\partial V}{\partial n_1}$), en volgens (14) van § VIII $n \frac{\partial v_1}{\partial n_1}$ te hebben vervangen door $-x \frac{dv_1}{dx}$, en $n \frac{\partial v_1}{\partial n_2}$ door $(1-x) \frac{dv_1}{dx}$ — de coëfficiënt van $\frac{dv_1}{dx}$ behoorlijk = 0 wordt; na $n_1 = n(1-x)$ en $n_2 = nx$ te hebben geschreven.

⁷⁾ Deze uitdrukkingen zou men natuurlijk ook verkregen hebben door directe uitwerking van $\left(V \frac{\partial A}{\partial n_1} - A v_1 \right) : V^2$, enz. (zie boven).

waarin dus $\alpha_2 = \frac{\alpha_1}{1 + r}$ is ($r = \frac{v_2 - v_1}{v_1}$), zoo wordt eindelijk:

$$\frac{\partial A}{\partial n_1 V} = \frac{a_1}{v_1} - \alpha_1 x^2; \quad \frac{\partial A}{\partial n_2 V} = \frac{a_2}{v_2} - \alpha_2 (1-x)^2.$$

Daardoor wordt:

$$\left. \begin{aligned} e_1 &= (e_1)_0 + k_1 T - \frac{a_1}{v_1} + \alpha_1 x^2 \\ e_2 &= (e_2)_0 + k_2 T - \frac{a_2}{v_2} + \alpha_2 (1-x)^2 \end{aligned} \right\}, \quad \dots (5)$$

waarin α_1 en α_2 door $(1 + rx)^2$ in het algemeen nog van x afhankelijk zullen zijn. De uitdrukkingen (5) zijn (behoudens de in het begin van dit hoofdstuk gemaakte onderstelling, dat A en B der toestandsvergelijking geen functies van T en p zijn) volkomen exact, maar men lette er op, dat ook v_1 en v_2 in het algemeen nog met x veranderlijk zullen zijn (men denke aan (positieve of negatieve) *volumecontractie*).

Opmerkingen.

I. In plaats van $\frac{\partial A}{\partial n_1 V} = \frac{a_1}{v_1} - n_2^2 \frac{D}{v_1 V^2}$ (zie boven) had men ook kunnen schrijven, met $\frac{A}{V} = \frac{A}{V_0} - \left(\frac{A}{V_0} - \frac{A}{V} \right)$:

$$\frac{\partial A}{\partial n_1 V} = \frac{\partial A}{\partial n_1 V_0} - \frac{\partial}{\partial n_1} \left(\frac{A}{V_0 V} \Delta V \right) = \left[\frac{a_1}{(v_1)_0} - n_2^2 \frac{D_0}{(v_1)_0 V_0^2} \right] - \frac{\partial}{\partial n_1} \left(\frac{A}{V_0 V} \Delta V \right),$$

waarin $V_0 = n_1 (v_1)_0 + n_2 (v_2)_0$, $\Delta V = V - V_0$ en $D_0 = a_1 (v_2)_0^2 - 2 a_{12} (v_1)_0 (v_2)_0 + a_2 (v_1)_0^2$. De grootheden $(v_1)_0$ en $(v_2)_0$ hebben dan betrekking op de *zuivere* componenten, en zijn dus geen functies meer van n_1 en n_2 . Dit is natuurlijk een groot voordeel, maar daartegenover staat, dat er nu een vrij onhandelbare term $-\frac{\partial}{\partial n_1} \left(\frac{A}{V_0 V} \Delta V \right)$ bij komt.

Daar $n \frac{\partial}{\partial n_1} \left(\frac{A}{V} \right) = \frac{A}{V} - x \frac{dA}{dx V}$, na reeksontwikkeling, buiten een konstante term, slechts termen met x^2 enz. mag bevatten, zoo moet noodzakelijk $\frac{a_1}{(v_1)_0} - \frac{a_1}{v_1}$, d.w.z. $v_1 - (v_1)_0$, alsmede $\frac{\partial}{\partial n_1} \left(\frac{A}{V_0} - \frac{A}{V} \right)$, d.w.z. $\frac{\partial}{\partial n_1} (V - V_0) =$ wederom $v_1 - (v_1)_0$, van de orde x^2 zijn. Dit nu is inderdaad het geval. Immers $v_1 - (v_1)_0 = \frac{\partial V}{\partial n_1} - (v_1)_0 = \left(V - x \frac{\partial V}{\partial x} \right) - (v_1)_0 = \left[(v_1)_0 - \frac{1}{2} x^2 \left(\frac{d^2 V}{dx^2} \right)_0 \right] - (v_1)_0 = -\frac{1}{2} x^2 \left(\frac{d^2 V}{dx^2} \right)_0$. Algemeen zal men bv. $V = n_1 (v_1)_0 + n_2 (v_2)_0 + \frac{n_1 n_2}{n_1 + n_2} \varphi$ (of $= n [(1-x)(v_1)_0 + x(v_2)_0 + x(1-x)\varphi]$) kunnen stellen. Dan wordt $\frac{\partial V}{\partial n_1} = v_1^* = (v_1)_0 + \frac{n_2^2}{(n_1 + n_2)^2} \varphi = (v_1)_0 + x^2 \varphi$.

II. Voor de *mengwarmte* W , wanneer n_1 Gr. mol van den zuiveren eersten component bij n_2 Gr. mol

van den zuiveren tweeden component wordt gevoegd, heeft men $W = E - n_1(\epsilon_1)_0 - n_2(\epsilon_2)_0$, wanneer ϵ_1 en ϵ_2 de moleculaire energien der beide zuivere componenten voorstellen.

Hieruit volgt met $\Delta V = V - V_0$:

$$\begin{aligned} -W &= \frac{A}{V} - n_1 \frac{a_1}{(v_1)_0} - n_2 \frac{a_2}{(v_2)_0} = \\ &= \left[\frac{A}{V_0} - n_1 \frac{a_1}{(v_1)_0} - n_2 \frac{a_2}{(v_2)_0} \right] - \frac{A}{V_0 V} \Delta V. \end{aligned}$$

Maar

$$\frac{A}{V_0} = n_1 \frac{a_1}{(v_1)_0} + n_2 \frac{a_2}{(v_2)_0} - n_1 n_2 \frac{D_0}{(v_1)_0 (v_2)_0 V_0},$$

waarbij nu v_1 en v_2 door $(v_1)_0$ en $(v_2)_0$ zijn vervangen; dus is

$$W = n_1 n_2 \frac{D_0}{(v_1)_0 (v_2)_0 V_0} + \frac{A}{V_0 V} \Delta V \quad . \quad (b)$$

Verder vinden wij voor $-w_1 = -\frac{\partial W}{\partial n_1}$ blijkbaar

$$\frac{\partial A}{\partial n_1} \frac{1}{V_0} - \frac{a_1}{(v_1)_0} - \frac{\partial}{\partial n_1} \left(\frac{A}{V_0 V} \Delta V \right), \text{ waarin } \frac{\partial A}{\partial n_1} \frac{1}{V_0} \text{ weder}$$

$$= \frac{a_1}{(v_1)_0} - n_2^2 \frac{D_0}{(v_1)_0 V_0^2} \text{ is, zoodat}$$

$$w_1 = n_2^2 \frac{D_0}{(v_1)_0 V_0^2} + \frac{\partial}{\partial n_1} \left(\frac{A}{V_0 V} \Delta V \right) \quad . \quad (c)$$

wordt. En een analoge uitdrukking vinden wij voor de „differentieele” mengwarmte w_2 van den tweeden component.

Kiezen wij dus de herleidingsmethode van Opmerking I, dan wordt b.v.

$$\begin{aligned} e_1 &= \left[(e_1)_0 + k_1 T - \frac{a_1}{(v_1)_0} \right] + \\ &+ \left[n_2^2 \frac{D_0}{(v_1)_0 V_0^2} + \frac{\partial}{\partial n_1} \left(\frac{A}{V_0 V} \Delta V \right) \right], \end{aligned}$$

zoodat de correctieterm met n_2^2 enz. dan juist $= w_1$ is, en

$$\left. \begin{aligned} e_1 &= \left[(e_1)_0 + k_1 T - \frac{a_1}{(v_1)_0} \right] + w_1 \\ e_2 &= \left[(e_2)_0 + k_2 T - \frac{a_2}{(v_2)_0} \right] + w_2 \end{aligned} \right\} \quad . \quad (5a)$$

kan worden geschreven.

b) Entropie.

Uit

$$\begin{aligned} S &= S_0 + K \log T + (n_1 + n_2) R \log \frac{V-B}{n_1 + n_2} - \\ &- R (n_1 \log c_1 + n_2 \log c_2), \end{aligned}$$

alweer geldend, wanneer A en B geen functies van T en V zijn [de term $(n_1 + n_2) \log (V-B)$ ontstaat

n.l. uit $\int \left(\frac{dp}{dt} \right)_v dv$], volgt met $\frac{V-B}{n_1 + n_2} = \frac{RT}{p + A/V^2}$, inachtnemend dat $c_1 = \frac{n_1}{n_1 + n_2}$, $c_2 = \frac{n_2}{n_1 + n_2}$ is:

$$\begin{aligned} s_1 &= \frac{\partial S}{\partial n_1} = (s_1)_0 + k_1 \log T + R \log RT - \\ &- R \left[\log \left(p + \frac{A}{V^2} \right) - (n_1 + n_2) \frac{\partial}{\partial n_1} \log \left(p + \frac{A}{V^2} \right) \right] - R \log c_1. \end{aligned}$$

Hierin is $\log \left(p + \frac{A}{V^2} \right)$ een homogene functie van den nulden graad t. o. der molecuulgetallen, derhalve is volgens (14) van § VIII:

$$n \frac{\partial}{\partial n_1} \log \left(p + \frac{A}{V^2} \right) = -x \frac{d}{dx} \log \left(p + \frac{A}{V^2} \right);$$

$$n \frac{\partial}{\partial n_2} \log \left(p + \frac{A}{V^2} \right) = (1-x) \frac{d}{dx} \log \left(p + \frac{A}{V^2} \right),$$

zoodat met $n_1 = n(1-x)$, $n_2 = nx$ de uitdrukking

$$\begin{aligned} R \left[\log \left(p + \frac{A}{V^2} \right) + n \frac{\partial}{\partial n_1} \log \left(p + \frac{A}{V^2} \right) \right] &= \\ = R \left[\log \left(p + \frac{A}{V^2} \right) - x \frac{d}{dx} \log \left(p + \frac{A}{V^2} \right) \right] \end{aligned}$$

door middel van het theorema van Mac Laurin (zie boven) weer tot den vorm

$$\begin{aligned} \log \left(p + \frac{a_1}{v_1^2} \right) - \frac{1}{2} x^2 \frac{d^2}{dx^2} \left[\log \left(p + \frac{A}{V^2} \right) \right]_{x=0} - \dots &= \\ = \log \left(p + \frac{a_1}{v_1^2} \right) - \gamma_1 x^2 - \dots \end{aligned}$$

kan worden teruggebracht. Maar aangezien het eerste lid (tengevolge van den logaritmus) nooit tot een gesloten uitdrukking kan worden herleid,

zooals dit bij $\frac{A}{V}$ het geval was, zoo is deze bij $\gamma_1 x^2$ afgebroken reeksontwikkeling alleen geldig voor betrekkelijk kleine waarden van x , en bij de overeenkomstige uitdrukking voor den tweeden component alleen voor kleine waarden van $1-x$. Is dit niet het geval, dan doen wij beter de oorspronkelijke uitdrukkingen eenvoudig te laten staan. Wij hebben alsnu:

$$\left. \begin{aligned} s_1 &= (s_1)_0 + k_1 \log T + R \log RT - \\ &- R \left[\log \left(p + \frac{A}{V^2} \right) - \right. \\ &- x \frac{d}{dx} \log \left(p + \frac{A}{V^2} \right) \left. \right] - R \log (1-x) \\ s_2 &= (s_2)_0 + k_2 \log T + R \log RT - \\ &- R \left[\log \left(p + \frac{A}{V^2} \right) + \right. \\ &+ (1-x) \frac{d}{dx} \log \left(p + \frac{A}{V^2} \right) \left. \right] - R \log x \end{aligned} \right\} \quad . \quad (6a)$$

of ook (x dicht bij 0, resp. 1), met verwaarloozing van alle volgende termen der reeksontwikkeling:

$$\left. \begin{aligned} s_1 &= (s_1)_0 + k_1 \log T + R \log RT - \\ &- R \log \left(p + \frac{a_1}{v_1^2} \right) + R \gamma_1 x^2 - \\ &- R \log (1-x) \\ s_2 &= (s_2)_0 + k_2 \log T + R \log RT - \\ &- R \log \left(p + \frac{a_2}{v_2^2} \right) + R \gamma_2 (1-x)^2 - \\ &- R \log x \end{aligned} \right\} \quad . \quad (6)$$

Wij zullen nu nog even de uitdrukking voor $\frac{d}{dx} \log \left(p + \frac{A}{V^2} \right)$ afleiden. Wij hebben nl.:

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial n_1} \log \left(p + \frac{A}{V^2} \right) &= \frac{1}{p + A/V^2} \frac{\partial}{\partial n_1} \left(\frac{A}{V^2} \right) = \\ &= \frac{2}{p + A/V^2} \frac{1}{V} \frac{\partial}{\partial n_1} \frac{n_1 \sqrt{a_1} + n_2 \sqrt{a_2}}{n_1 v_1 + n_2 v_2}, \end{aligned}$$

wanneer wij ter vereenvoudiging aannemen, dat in $A = n_1^2 a_1 + 2 n_1 n_2 a_{12} + n_2^2 a_2$ de grootheid a_{12} door $\sqrt{a_1 a_2}$ mag worden vervangen (Berthelot). Dit zal

in al die gevallen vervuld zijn, waarbij de componenten geen bijzondere *chemische* aantrekkingsneiging t.o.v. elkaar vertoonen. Maar dan wordt A blijkbaar $= (n_1 \sqrt{a_1} + n_2 \sqrt{a_2})^2$, en dus $\frac{A}{V^3} = \left(\frac{\sqrt{A}}{V}\right)^2 = \left(\frac{n_1 \sqrt{a_1} + n_2 \sqrt{a_2}}{n_1 v_1 + n_2 v_2}\right)^2$. Wij verkrijgen dus:

$$\frac{\partial}{\partial n_1} \log \left(p + \frac{A}{V^2} \right) = \frac{2 \sqrt{A}}{V^3 (p + \frac{A}{V^2})} [(n_1 v_1 + n_2 v_2) \sqrt{a_1} - (n_1 \sqrt{a_1} + n_2 \sqrt{a_2}) v_1],$$

wanneer wij voor $(n_1 v_1 + n_2 v_2)^2$ hare waarde V^2 schrijven. Bedenkende dat $\frac{d}{dx} = -\frac{n}{x} \frac{\partial}{\partial n_1}$ (zie boven),

zoo wordt met $n_2 = nx$:

$$\frac{d}{dx} \log \left(p + \frac{A}{V^2} \right) = -\frac{2 n^2 \sqrt{A}}{V^3 (p + \frac{A}{V^2})} (v_2 \sqrt{a_1} - v_1 \sqrt{a_2}) \cdot (x)$$

waarbij de n^2 gecompenseerd wordt door n in $\sqrt{A}$ en n^3 in V^3 .

Wanneer $a_{12} = \sqrt{a_1 a_2}$ is, dan worden de tellers in de uitdrukkingen voor α_1 en α_2 (zie verg. (a)) $= (v_2 \sqrt{a_1} - v_1 \sqrt{a_2})^2$. Zoowel de correctietermen bij e_1 en e_2 in (5) als die bij s_1 en s_2 in (6a) worden dus *gelijktijdig* = 0, wanneer $v_2 \sqrt{a_1} = v_1 \sqrt{a_2}$, d.w.z. wanneer $\frac{a_1}{v_1} = \frac{a_2}{v_2}$ is. En met $\frac{d}{dx}$ zullen $\frac{d^2}{dx^2}$ enz. ook

= 0 zijn, m.a.w. de termen met γ_1 en γ_2 enz. in (6) zullen eveneens verdwijnen, waarbij dan ook $\log \left(p + \frac{a_1}{v_1^2} \right) = \log \left(p + \frac{a_2}{v_2^2} \right)$ wordt. Dit alles, wel te verstaan, wanneer $a_{12} = \sqrt{a_1 a_2}$ is. Want is dit niet het geval, dan zal — al is $\frac{a_1}{v_1^2} = \frac{a_2}{v_2^2}$ — de curve die $\frac{A}{V}$ voorstelt in functie van x , nog geen rechte lijn behoeven te wezen.

Is $\frac{a_1}{v_1^2} = \frac{a_2}{v_2^2}$, dan is ook ten naaste bij $\frac{a_1}{b_1^2} = \frac{a_2}{b_2^2}$, d.w.z. de *kritische drukken* der beide componenten aan elkaar gelijk. In dat geval zullen dus de binaire mengsels als „*ideaal*” kunnen worden beschouwd, d.w.z. $e_1 = n_1 (e_1)_0 + n_2 (e_1)_\infty$ en $s_1' = n_1 (\eta_1)_0 + n_2 (\eta_1)_\infty$, waarbij η' de concentratievrije Entropie is, en de met den index 0 voorziene grootheden op de *zuivere* componenten betrekking hebben.

Daar de correctiegrootheden α_1 en α_2 van de orde a/v zijn, zullen deze bij *verdunde gassen* (v groot) verdwijnen. Evenzeer zal dit aldan het geval zijn met de correctietermen bij de Entropie, daar deze van de orde $\frac{a}{v^2} : \left(p + \frac{a}{v^2} \right)$ zijn. hetgeen bij groote

waarden van v tot 0 nadert, aangezien dan $\frac{a}{v^2}$ altijd

zeer gering zal zijn t.o.v. p (d.w.z. a/v gering t.o.v. $pv = RT$). Mengsels van verdunde gassen zullen dus altijd als ideaal kunnen worden beschouwd.

Bij *vloeistoffen* kan bij *gewone drukken* altijd p t.o.v. A/v^2 worden verwaarloosd en heeft men dus volgens (z), indien $a_{12} = \sqrt{a_1 a_2}$ is:

$$\frac{d}{dx} \log \left(p + \frac{A}{V^2} \right) = -\frac{2 n^2}{V \sqrt{A}} (v_2 \sqrt{a_1} - v_1 \sqrt{a_2}).$$

Hieruit volgt:

$$\frac{d^2}{dx^2} \log \left(p + \frac{A}{V^2} \right) = \frac{2 n^2 (v_2 \sqrt{a_1} - v_1 \sqrt{a_2})}{V^2 A} \frac{d}{dx} (V \sqrt{A}).$$

$$\begin{aligned} \text{Met } V &= n_1 v_1 + n_2 v_2 = n[(1-x)v_1 + x v_2] = \\ &= n[v_1 + x(v_2 - v_1)] \text{ en } \sqrt{A} = n_1 \sqrt{a_1} + n_2 \sqrt{a_2} = \\ &= n[\sqrt{a_1} + x(\sqrt{a_2} - \sqrt{a_1})] \text{ wordt dit:} \\ &\frac{d^2}{dx^2} \log \left(p + \frac{A}{V^2} \right) = \frac{2 n^2 (v_2 \sqrt{a_1} - v_1 \sqrt{a_2})}{V^2 A} \left[\right. \\ &\left. [(n_1 v_1 + n_2 v_2)(\sqrt{a_2} - \sqrt{a_1}) + (n_2 \sqrt{a_1} + n_2 \sqrt{a_2})(v_2 - v_1)] \right], \end{aligned}$$

waarbij het weggelaten stuk $\frac{dv_1}{dx} + x \left(\frac{dv_2}{dx} - \frac{dv_1}{dx} \right) =$

$$= (1-x) \frac{dv_1}{dx} + x \frac{dv_2}{dx} \text{ volgens (14) van § VIII} =$$

$n \left(\frac{\partial v_1}{\partial n_2} - \frac{\partial v_2}{\partial n_1} \right) = n \left(\frac{\partial v_1}{\partial n_2} - \frac{\partial v_1}{\partial n_2} \right)$ weer = 0 is. Derhalve wordt

$$\begin{aligned} \gamma_1 &= \frac{1}{2} \left[\frac{d^2}{dx^2} \log \left(p + \frac{A}{V^2} \right) \right]_{x=0} = \\ &= \frac{v_2 \sqrt{a_1} - v_1 \sqrt{a_2}}{v_1^2 a_1} \left[v_1 (\sqrt{a_2} - \sqrt{a_1}) + \sqrt{a_1} (v_2 - v_1) \right], \end{aligned}$$

daar bij $x=0$ $n_1 = n(1-x) = n$ en $n_2 = nx = 0$ is, terwijl V^2 aldan $= n^2 v_1^2$ en $A = n^2 a_1$ wordt. Men heeft dus (v_1 en v_2 te nemen bij $x=0$):

$$\gamma_1 = \frac{1}{v_1 \sqrt{a_1}} \left(\frac{v_2}{v_1} - \frac{\sqrt{a_2}}{\sqrt{a_1}} \right) \left(v_2 \sqrt{a_1} + v_1 \sqrt{a_2} - 2 v_1 \sqrt{a_1} \right),$$

derhalve $\gamma_1 = \left(\frac{v_2}{v_1} - \frac{\sqrt{a_2}}{\sqrt{a_1}} \right) \left(\frac{v_2}{v_1} + \frac{\sqrt{a_2}}{\sqrt{a_1}} - 2 \right)$ (β)

en evenzoo $\gamma_2 = \left(\frac{v_1}{v_2} - \frac{\sqrt{a_1}}{\sqrt{a_2}} \right) \left(\frac{v_1}{v_2} + \frac{\sqrt{a_1}}{\sqrt{a_2}} - 2 \right)$

Beide uitdrukkingen worden behoorlijk = 0 als $a_1/v_1^2 = a_2/v_2^2$ is. (Bij γ_2 zijn v_1 en v_2 te nemen bij $x=1$).

c) Thermodynamische Potentiaal.

De bovenstaande uitdrukkingen voor e_1 en s_1 thans substitueerende in $\mu_1 = (e_1 + p v_1) - T s_1$, vindt men ten slotte:

$$\begin{aligned} \mu_1 &= [(e_1)_0 - T(s_1)_0] + k_1 T(1 - \log T) - RT \log RT - \\ &- \frac{a_1}{v_1} + p v_1 + RT \log \left(p + \frac{a_1}{v_1^2} \right) + \\ &+ (\alpha_1 - RT \gamma_1) x^2 + RT \log(1-x), \end{aligned}$$

of

$$\begin{aligned} \mu_1 &= (C_1) - \frac{a_1}{v_1} + p v_1 + RT \log \left(p + \frac{a_1}{v_1^2} \right) + \\ &+ \alpha_1' x^2 + RT \log(1-x) \left. \vphantom{\mu_1} \right\} \text{ (7)} \\ \text{en evenzoo} \quad \mu_2 &= (C_2) - \frac{a_2}{v_2} + p v_2 + RT \log \left(p + \frac{a_2}{v_2^2} \right) + \\ &+ \alpha_2' (1-x)^2 + RT \log x \end{aligned}$$

waarin dus in α_1' en α_2' ook $-RT \gamma_1$ en $-RT \gamma_2$ inbegrepen zijn. Maar meestal is $RT \gamma$ betrekkelijk klein t.o.v. α . De grootheden α zijn gegeven door (a), de beide γ 's door (β).

De grootheden (C_1) en (C_2) zijn *zuivere* temperatuurfuncties en voor een zelfde stof *onafhankelijk van den aggregatietoestand* (vloeibaar of gasvormig).

Voor *vloeistoffen*, behoorlijk ver van de kritische temperatuur verwijderd, zal bij *gewone drukken* altijd $p v_1$ en $p v_2$ tegenover $\frac{a_1}{v_1}$ en $\frac{a_2}{v_2}$ kunnen ver-

waarloosd worden (p tegenover $\frac{a_1}{v_1^2}$ en $\frac{a_2}{v_2^2}$), derhalve zal alsdan bv.

$$\mu_1 = \left[(C_1) - \frac{a_1}{v_1} + RT \log \frac{a_1}{v_1^2} \right] + \alpha'_1 x^2 + RT \log (1-x)$$

zijn, dus

$$\left. \begin{aligned} \mu_1 &= C_1 + \alpha'_1 x^2 + RT \log (1-x) \\ \mu_2 &= C_2 + \alpha'_2 (1-x)^2 + RT \log x \end{aligned} \right\} \begin{array}{l} \text{(vloeistoffen)} \\ \text{(gewone druk)} \end{array} \quad (7a)$$

Maar bij *verdunde gassen* (alle grootheden door accenten aangeduid) zal juist omgekeerd $\frac{a_1}{v_1}$ en $\frac{a_2}{v_2}$ tegenover $p v_1$ en $p v_2$ (beide = RT), of a_1/v_1^2 en a_2/v_2^2 t.o.v. p kunnen verwaarloosd worden, zoodat dan bv.

$$\mu'_1 = [(C_1) + RT] + RT \log p + RT \log (1-x')$$

zal wezen, derhalve

$$\left. \begin{aligned} \mu'_1 &= C'_1 + RT \log p + RT \log (1-x') \\ \mu'_2 &= C'_2 + RT \log p + RT \log x' \end{aligned} \right\} \begin{array}{l} \text{(verdunde)} \\ \text{gassen)} \end{array} \quad (7b)$$

Zooals wij boven (tusschen (α) en (β)) reeds opmerkten, zullen de correctiegrootheden α' en γ' bij verdunde gassen geheel verdwijnen. Men ziet ook duidelijk, dat de grootheden C' bij gassen een geheel andere waarde hebben dan de C 's bij vloeistoffen, daar ze naast (C_1) en (C_2) geheel verschillende termen hebben. [C_1 en C_2 zullen door v_1 en v_2 in a_1/v_1 en a_2/v_2 nog lichtelijk van x afhankelijk zijn, daar v_1 en v_2 in het algemeen niet precies = $(v_1)_0$ en $(v_2)_1$ zijn. (Zie boven bij (5))].

De eenvoudige formules (7a) en (7b) stellen ons nu in staat bijna alle evenwichtsproblemen gemakkelijk en volkomen nauwkeurig te behandelen, zooals wij aan een paar eenvoudige voorbeelden zullen aantonen.

Alleen wanneer de druk p zeer groot wordt, en de gasphase niet meer als verdund kan worden beschouwd, zullen bovengenoemde verwaarloozingen niet meer toelaatbaar zijn, en moet men van de algemeene formule (7) gebruik maken. Een voorbeeld hiervan zullen wij in Hoofdstuk V behandelen.

Door onze bovenstaande ontwikkelingen is de beteekenis der grootheden C , α en γ duidelijk geworden. Daarvoor was een *toestandsvergelijking* noodig, en wij gebruikten daarvoor die van v. d. Waals in haar eenvoudigsten vorm met A en B konstant, d. w. z. onafhankelijk van V en T . Maar in vele gevallen zal ons die beteekenis volkomen onverschillig zijn, en dan kunnen wij ook *zonder* toestandsvergelijking den algemeenen vorm van bv. (7a) bepalen. Afziende van de termen met $\log (1-x)$ en $\log x$, hebben wij bv. voor het concentratievrije gedeelte van μ_1 , nl. $(\mu_1) = \frac{\partial(Z)}{\partial n_1} = \frac{1}{n} \left[(Z) - x \frac{d(Z)}{dx} \right]$, volgens het theorema van Mac Laurin, hetwelk wij in dit hoofdstuk reeds meermalen hebben toegepast, $(\mu_1) = \frac{1}{n} \left[(Z_0) - \frac{1}{2} x^2 \left(\frac{d^2(Z)}{dx^2} \right)_0 - \dots \right]$, hetgeen dan onmiddellijk $(\mu_1) = C_1 + \alpha'_1 x^2$ levert.

IV. Dampdruk van een enkelvoudige stof en van binaire mengsels.

a. Enkelvoudige stoffen.

Zet men de moleculaire thermodynamische poten-

tialen van de vloeistof en den damp aan elkaar gelijk, dan volgt uit $\mu = \mu'$, volgens de eerste vergelijkingen van (7a) en (7b), voor C en C' hunne waarden schrijvend, en $x = 0$ stellend:

$$(C) - \frac{a}{v} + RT \log \frac{a}{v^2} = (C) + RT + RT \log p,$$

met weglating der indices. Deelende door RT wordt dus

$$\log p = - \frac{a/v + RT}{RT} + \log \frac{a}{v^2},$$

of daar $\frac{a}{v} + p v' = \frac{a}{v} + RT$ blijkbaar de totale moleculaire *verdampingswarmte* L voorstelt:

$$\log p = - \frac{L}{RT} + \log \frac{a}{v^2} \quad \dots \quad (8)$$

waaruit dan tevens blijkt, dat de z.g. *dampdrukconstante* niet anders is dan $\log a/v^2$. Hierbij komt nog een correctieterm wanneer $b = f(v)$ wordt aangenomen, waardoor $\log (v-b)$ in de uitdrukking voor de Entropie iets gecompliceerder wordt — een complicatie, waarvan wij van den beginne af (zie Hoofdstuk III) hebben afgezien. Ook zou er dan nog een term met $\frac{c'_p - c_p}{R} \log T$ zijn bijgeko-

men, waar dan $c_p > c'_p$ is, zoodat de coëfficiënt van $\log T$ *altijd negatief* zal wezen, en niet = +1.75, zooals Nernst fantaseert. Alleen bij *vaste stoffen vlak bij het absolute nulpunt* wordt $c_p = c_v = 0$, en blijft er $c'_p : R$ over. Maar dit is dan in het algemeen toch nog niet = +1.75!

Tracht men de dampdrukvergelijking door *terugintegratie* uit de betrekking van *Clapeyron* af te leiden, dan blijft de waarde der constante natuurlijk onbepaald, en staat de weg voor speculaties daaromtrent wijd geopend. Nernst heeft daarvan een dankbaar gebruik gemaakt, door niet alleen bij vaste stoffen bij hogere temperaturen, maar zelfs bij vloeistoffen uitdrukkingen voor die constante af te leiden, die *alleen* geldig zijn bij *vaste stoffen vlak bij het absolute nulpunt*!!

b) Binaire mengsels.

In dit geval heeft men resp. voor den eersten en den tweeden component:

$$\mu_1 = \mu'_1; \mu_2 = \mu'_2,$$

derhalve volgens (7a) en (7b):

$$\left. \begin{aligned} C_1 + \alpha'_1 x^2 + RT \log (1-x) &= \\ &= C'_1 + RT \log p + RT \log (1-x') \\ C_2 + \alpha'_2 (1-x)^2 + RT \log x &= \\ &= C'_2 + RT \log p + RT \log x' \end{aligned} \right\}$$

Derhalve, $p(1-x') = p_1$ en $p x' = p_2$ noemend (de z.g. *partiaaldrukken*), en weder door RT dekend:

$$\left. \begin{aligned} \log p_1 &= \frac{C_1 - C'_1}{RT} + \frac{\alpha'_1}{RT} x^2 + \log (1-x) \\ \log p_2 &= \frac{C_2 - C'_2}{RT} + \frac{\alpha'_2}{RT} (1-x)^2 + \log x \end{aligned} \right\}$$

Voor de *zuivere* componenten ($x = 0$, resp. = 1) is nu blijkbaar

$$\log P_1 = \frac{C_1 - C'_1}{RT}; \log P_2 = \frac{C_2 - C'_2}{RT},$$

welk probleem zooeven onder a) behandeld is, zoo-

dat met $\frac{\alpha_1'}{RT} = \beta_1$ en $\frac{\alpha_2'}{RT} = \beta_2$ verkregen wordt:

$$p_1 = P_1(1-x)e^{\beta_1 x^2}; \quad p_2 = P_2 x e^{\beta_2 (1-x)^2}, \quad (9)$$

waarin P_1 en P_2 bij iedere temperatuur experimenteel bekend zijn, en door formules van de gedaante (8) zijn gegeven. De correctiegrootheden α_1' en α_2' zijn gegeven door de formules a) en b) van Hoofdstuk III. Alleen wanneer β_1 en $\beta_2 = 0$ mochten zijn (wanneer de kritische drukken der componenten ongeveer aan elkaar gelijk zijn (zie Hoofdstuk III), wordt $p_1 = P_1(1-x)$ (wet van Raoult) en $p_2 = P_2 x$ (wet van Henry). Alleen bij uiterst verdunde oplossingen ($x \approx 0$) zal $p_1 = P_1(1-x)$ gesteld mogen worden.

p_2 wordt dan echter $= P_2 x e^{\beta_2}$, of x (de hoeveelheid ingeperst gas) $= p_2$ (de aangewende druk), gedeeld door $P_2 e^{\beta_2}$, waarin P_2 de dampdruk zou zijn, wanneer het zuivere gas bij de gegeven temperatuur vloeibaar ware.

Voor den totalen dampdruk $p = p_1 + p_2$ vindt men nu ook door optelling onmiddellijk hare waarde.

V. Dampdruk van water met bijgemengd gas onder hoogen druk.

Wanneer p zeer groot is, dan mag bij de vloeistof niet langer p t.o.v. a/v^2 verwaarloosd worden, en bij den damp niet a'/v'^2 tegenover p . Een dergelijk probleem is experimenteel behandeld door Bartlett⁸⁾, die N_2 en H_2 onder hoogen druk (tot 1000 atm.) boven het vloeibare water brachten. Als dan wordt bv. bij 50° en bijgemengde stikstof onder 1000 atm. de dampdruk van het water bijna 4-maal grooter gevonden dan onder normale omstandigheden. Ik heb hiervan een eenvoudige quantitative verklaring gegeven⁹⁾ door gebruikmaking van de vergelijking (7) van Hoofdstuk III, zonder eenige verwaarloozing.

Voor den eersten component, het water, vindt men dan, wanneer x en x' de concentraties zijn van de bijgemengde N_2 in de vloeibare, resp. gasvormige phase (hierbij voor de entropie (6a) gebruikend in plaats van (6)):

$$\begin{aligned} (C_1) - \frac{a_1}{v_1} + pv_1 + RT \left[\log \left(p + \frac{A}{V^2} \right) - \right. \\ \left. - x \frac{d}{dx} \log \left(p + \frac{A}{V^2} \right) \right] + \alpha_1 x^2 + RT \log (1-x) = \\ = (C_1) - \frac{a_1'}{v_1'} + pv_1' + RT \left[\log \left(p + \frac{A'}{V'^2} \right) - \right. \\ \left. - x' \frac{d}{dx'} \log \left(p + \frac{A'}{V'^2} \right) \right] + \alpha_1' x'^2 + RT \log (1-x')^{10)} \end{aligned}$$

De tweede component, de stikstof, interesseert ons bij dit vraagstuk niet.

Daar nu bij het vloeibare water de concentratie van de ingeperste N_2 wel niet groot zal zijn, kunnen wij daar $x = 0$ stellen en A/V^2 vervangen door a_1/v_1^2 ; terwijl bij den damp, welke bijna geheel uit N_2 bestaat, $x' = 1$ is, en A'/V'^2 door $a_2/v_2'^2$ kan worden

vervangen; zoodat wij kunnen schrijven, $a_1' = a_1$ onderstellend en voor a_2' eenvoudig schrijvend a_2 :

$$\begin{aligned} - \frac{a_1}{v_1} + pv_1 + RT \log \left(p + \frac{a_1}{v_1^2} \right) = \\ = - \frac{a_1}{v_1'} + pv_1' + RT \left[\log \left(p + \frac{a_2}{v_2'^2} \right) - \right. \\ \left. - \frac{d}{dx'} \left\{ \log \left(p + \frac{A'}{V'^2} \right) \right\}_{x'=1} \right] + \alpha_1' + RT \log (1-x'). \end{aligned}$$

Hierin kan nu voor $-\frac{d}{dx'} \left\{ \log \left(p + \frac{A'}{V'^2} \right) \right\}_{x'=1}$ hare waarde volgens (7) in de plaats worden gesteld; deze ψ_1' noemend, wordt dan ($x' = 1$):

$$\begin{aligned} \psi_1' = \frac{2 \sqrt{a_2}}{v_2'^3 (p + a_2/v_2'^2)} (v_2' \sqrt{a_1} - v_1' \sqrt{a_2}) = \\ = 2 \frac{a_2/v_2'^2}{p + a_2/v_2'^2} \left(\sqrt{\frac{a_1}{a_2}} - \frac{v_1'}{v_2'} \right), \end{aligned}$$

terwijl α_1' door de vergelijking (a) gegeven is (met accenten, $x' = 1$, $a_{12} = \sqrt{a_1 a_2}$), derhalve

$$\alpha_1' = \frac{(v_2' \sqrt{a_1} - v_1' \sqrt{a_2})^2}{v_1' v_2'^2} = \frac{a_2}{v_1'} \left(\sqrt{\frac{a_1}{a_2}} - \frac{v_1'}{v_2'} \right)^2.$$

Wij verkrijgen dus, door RT deelen:

$$\begin{aligned} \log \left[\frac{p(1-x')}{a_1/v_1'^2} \frac{1 + (a_2/v_2'^2 : p)}{1 + (p : a_1/v_1'^2)} \right] + \psi_1' = \\ = - \frac{1}{RT} \left[\frac{a_1}{v_1} - \frac{a_1}{v_1'} + pv_1' - pv_1 + \alpha_1' \right]. \end{aligned}$$

Hierin is de uitdrukking [] blijkbaar $= L$, de totale verdampingswarmte; welke thans (afgezien van α_1') veel kleiner is dan in het normale geval, daar $a_1/v_1' + pv_1$ thans niet te verwaarlozen zijn, en pv_1' niet $= RT$, maar (tengevolge der afwijkingen van de wet van Boyle) ongeveer $1/2 RT$ is. Voor $p(1-x')$ verder p_1 schrijvend, zoodat p_1 de „partiaaldruk” van den waterdamp in het gasmengsel zou kunnen worden genoemd, vinden wij eindelijk:

$$\log \left[\frac{p_1}{a_1/v_1'^2} \frac{1 + (a_2/v_2'^2 : p)}{1 + (p : a_1/v_1'^2)} \right] = - \frac{L}{RT} - \psi_1'.$$

Nu is in het normale geval, wanneer geen N_2 onder hoogen druk is bijgemengd (vgl. (8) van Hoofdst. IV):

$$\log \frac{p_0}{a_1/v_0^2} = - \frac{L_0}{RT},$$

zoodat

$$\log \left[\frac{p_1}{p_0} \frac{v_1'^2}{v_0^2} \frac{1 + (a_2/v_2'^2 : p)}{1 + (p : a_1/v_1'^2)} \right] = \frac{L_0 - L}{RT} - \psi_1'$$

wordt, of ook

$$\frac{p_1}{p_0} = \frac{v_0^2}{v_1'^2} \frac{1 + (p : a_1/v_1'^2)}{1 + (a_2/v_2'^2 : p)} e^{\frac{L_0 - L}{RT} - \psi_1'} \quad (10)$$

Hierin is dus

$$L_0 - L = \left(\frac{a_1}{v_0} - \frac{a_1}{v_1'} \right) + \frac{a_1}{v_1'} + RT - p(v_1' - v_1) - \alpha_1',$$

aangezien $L_0 = \frac{a_1}{v_0} + RT$ is. Daar nu $(L_0 - L) : RT$ een betrekkelijk groote positieve waarde bezit, zoo zal door de exponentieele grootheid in het tweede lid, het quotient p_1/p_0 sterk van 1 verschillen. Rekent men alles nauwkeurig uit (zie mijn geciteerde Verhandeling), dan vindt men voor $p_1 = p(1-x')$ juist

⁸⁾ J. Am. Chem. Soc. 49, 65-78 (1927).

⁹⁾ Z. physik. Chem. 145, 207-219 (1929).

¹⁰⁾ Deze α_1' in de gasphase niet te verwarren met wat wij in Hoofdstuk III en IV α_1' genoemd hebben, nl. $\alpha_1 - RT\beta_1$.

ongeveer 4 p₀, in volkomen overeenstemming met de door Bartlett experimenteel bepaalde waarde van de hoeveelheid waterdamp (in mg/L) in het gasmengsel en in den damp van het zuivere water.

VI. De identiteit van Duhem-Margules¹¹⁾.

De formules (9) in Hoofdstuk IV voor de partiële drukken in den damp van een binair mengsel kunnen nog in een meer algemeen vorm worden gebracht. Voor $\mu_1 = \mu'_1$ kan men nl. schrijven (zie Hoofdstuk III):

$$(\mu_1) + RT \log(1-x) = (\mu'_1) + RT \log p_1,$$

terwijl voor den zuiveren eersten component geldt:

$$(\mu_1)_0 = (\mu'_1)_0 + RT \log P_1.$$

Door aftrekking wordt dus, na deeling door RT:

$$\left. \begin{aligned} \log p_1 &= \log P_1 + \log(1-x) + \\ &+ \frac{(\mu_1) - (\mu_1)_0}{RT} - \frac{(\mu'_1) - (\mu'_1)_0}{RT} \\ \text{en evenzoo} \\ \log p_2 &= \log P_2 + \log x + \\ &+ \frac{(\mu_2) - (\mu_2)_0}{RT} - \frac{(\mu'_2) - (\mu'_2)_0}{RT} \end{aligned} \right\} \quad (9a)$$

Bij vloeistoffen is in het algemeen $(\mu_1) - (\mu_1)_0$ niet = 0, maar bij *verdunde* gassen zal $(\mu'_1) - (\mu'_1)_0$ altijd = 0 zijn. Daar wij echter geheel algemeen willen blijven, zoo zal ik bovenstaande betrekking gebruiken, die dus ook geldt voor een niet-verdunde damp-phase. Door differentiatie t. o. v. $\log(1-x)$ heeft men nu:

$$\frac{d \log p_1}{d \log(1-x)} = 1 + \frac{1-x}{RT} \frac{d(\mu_1)}{d(1-x)} - \frac{1-x}{RT} \frac{d(\mu'_1)}{d(1-x)},$$

of ook

$$\left. \begin{aligned} \frac{d \log p_1}{d \log(1-x)} &= 1 - \frac{1-x}{RT} \frac{d(\mu_1)}{dx} + \frac{1-x}{RT} \frac{d(\mu'_1)}{dx} \\ \text{en evenzoo} \\ \frac{d \log p_2}{d \log x} &= 1 + \frac{x}{RT} \frac{d(\mu_2)}{dx} - \frac{x}{RT} \frac{d(\mu'_2)}{dx} \end{aligned} \right\} \quad (11)$$

Nu zijn (μ_1) en (μ'_1) , en ook (μ_2) en (μ'_2) homogene functies van den nulden graad t. o. v. der molecuulgetallen, derhalve is bv.: (zie hoofdstuk VIII):

$$\begin{aligned} (1-x) \frac{d(\mu_1)}{dx} &= n \frac{\partial(\mu_1)}{\partial n_2}; \\ x \frac{d(\mu_2)}{dx} &= -n \frac{\partial(\mu_2)}{\partial n_1} = -n \frac{\partial(\mu_1)}{\partial n_2}, \end{aligned}$$

daar $(\mu_1) = \frac{\partial(Z)}{\partial n_1}$ en $(\mu_2) = \frac{\partial(Z)}{\partial n_2}$ is, derhalve

$$\frac{\partial(\mu_2)}{\partial n_1} = \frac{\partial(\mu_1)}{\partial n_2}. \text{ En hetzelfde geldt voor } (\mu'_1) \text{ en } (\mu'_2).$$

Wij verkrijgen derhalve:

$$\left. \begin{aligned} \frac{d \log p_1}{d \log(1-x)} &= 1 - \frac{1}{RT} n \frac{\partial(\mu_1)}{\partial n_2} + \frac{1}{RT} n \frac{\partial(\mu'_1)}{\partial n_2} \\ \frac{d \log p_2}{d \log x} &= 1 - \frac{1}{RT} n \frac{\partial(\mu_1)}{\partial n_2} + \frac{1}{RT} n \frac{\partial(\mu'_1)}{\partial n_2} \end{aligned} \right\}$$

¹¹⁾ Dit en het volgende Hoofdstuk zijn terwille der volledigheid ingelascht.

¹²⁾ μ'_1 en μ'_2 in de dampphase zijn natuurlijk slechts indirect functies van x, doch direct van x'. Men heeft bv.

$$\frac{d(\mu'_1)}{dx} = \frac{d(\mu'_1)}{dx'} \frac{dx'}{dx}.$$

waaruit onmiddellijk volgt (bij *definitie* is $p_1 = p(1-x')$ en $p_2 = px'$, ook bij een *niet-verdunde* damp-phase, zie Hoofdstuk IV en V):

$$\frac{d \log p_1}{d \log(1-x)} = \frac{d \log p_2}{d \log x} \quad (11)$$

en dit geheel exact en algemeen voor alle mogelijke mengsels. Het is de regel van Duhem—Margules, die dus een mathematische identiteit blijkt te zijn.

De lezer zal echter begrijpen, dat men onmogelijk door terugintegratie, zooals men wel heeft trachten te doen, de vergelijkingen (9a), of (9) in Hoofdstuk IV kan terugvinden, want behalve de dan onbepaald blijvende integratieconstanten, voldoen miljoenen en biljoenen functies als μ en μ' aan (11), mits ze slechts homogeen en van den nulden graad t. o. der molecuulgetallen zijn. Slechts ééne van al die biljoenen en trillioenen zal de juiste zijn, nl. die welke aan (9a) en (9) voldoet, en die men *alleen* kan vinden door *directe* gelijkstelling der moleculaire thermodynamische potentialen, zooals in Hoofdstuk IV is geschied.

VII. De z.g. osmotische druk.

Heeft men (door een semipermeabele membraan gescheiden) naast elkaar:

$$\begin{array}{c|c} \text{zuiver water} & \text{water + opgeloste stof,} \\ p_0 & p, \text{ concentr. } x \end{array}$$

dan is, de moleculaire potentialen van het water aan beide zijden gelijkstellend:

$$\mu_0, p_0 = \mu_x, p,$$

derhalve volgens (7a) van Hoofdstuk III, waarbij thans echter de term $p v_1$ in (7) en $p_0 v_0$ moet blijven staan:

$$C_1 + p_0 v_0 = C_1 + p v_1 + \alpha_1' x^2 + RT \log(1-x).$$

Hierin kan onvoorwaardelijk $v_1 \sim v_0$ gezet worden, d.w.z. het molecuulairvolum van het water in de oplossing onder den druk p gelijk aan dat van het zuivere water onder den druk p₀. Men heeft derhalve:

$$(p-p_0) v_0 = -RT \log(1-x) - \alpha_1' x^2,$$

of daar $p-p_0$ de *osmotische druk* π is, en met α_1' : $RT = \beta$:

$$\pi = \frac{RT}{v_0} \left[-\log(1-x) - \beta x^2 \right], \quad (12)$$

welke vergelijking het eerst door mij ongeveer 35 jaar geleden (1894) werd afgeleid, en niet door Porter, aan wien tegenwoordig door bijna alle Engelsche en Amerikaansche scheikundigen deze formule wordt toegeschreven,¹³⁾ terwijl hij in 1917 deze formule nog op de meest onzinnige en van volslagen wanbegrip getuigende wijze bestreed.

Wanneer x *zeer gering* is (uiterst verdunde oplossingen) kan βx^2 worden weggelaten, en verder $-\log(1-x) = x + \frac{1}{2} x^2 + \text{enz.}$ worden vervangen

¹³⁾ Zie o.a. Downes and Perman, Trans. Faraday Soc. 23, 95 (1927), die de verg. (12) de "exact relation" of Porter noemt (en ook over de daarmede identieke betrekking van Berkeley, Hartley and Burton spreekt). En dit alles, nadat door mij in wel een tiental latere stukken de in 1894 afgeleide uitdrukking is herhaald, o.a. nog in 1917 in "Osmotic Pressure" (A general Discussion held by the Faraday Society on Tuesday, May 1, 1917, sir Oliver Lodge in the Chair), Trans. Faraday Soc. 23, Part 1, Nov. 1917, p. 55-57. Zie hierin ook den onzin van Porter op p. 68 tegen mijne formule, die hij toch later schijnt overgenomen te hebben, maar toen gepromoveerd tot "formule van Porter"! Zulke merkwaardige metamorfozen heb ik meer beleefd. Hierbij vergeleken, vallen die van Ovidius in het niet!

door x , zoodat dan $\pi \approx \frac{RT}{v_0} x$ wordt, uit welke grenswet van van 't Hoff men ten onrechte — in analogie met de gasvergelijking $\pi v_0 = RTx$ — heeft afgeleid, dat de moleculen van de opgeloste stof zich in het water als een volkomen gas zouden gedragen. Vergestende, dat x slechts als ruwe benadering fungeert voor $-\log(1-x)$, terwijl bovendien de afwijkingen van den osmotischen druk van de grenswetten veel geringer zijn, en bovendien in *tegen-gestelde* richting vallen, dan de afwijkingen van den gasdruk; zooals door mij overtuigend en quantitatief exact is aangetoond.¹⁴⁾

Volgens deze gasdruktheorie der deeltjes van de opgeloste stof zou trouwens de osmotische druk in *precies tegenovergestelde* richting werken als in werkelijkheid het geval is. De *physiologen* zien dit zeer juist in, en spreken dan ook liever van de „*water-aantrekkende*” *kracht*, daar zij heel goed weten dat de „osmotische” druk, tengevolge der *diffusie*, van het binnendringende *water* uitgaat en niet van de als razend heen en weer springende moleculen der opgeloste stof!

VIII. Iets over homogene functies.

Wij hebben boven eenige malen een paar betrekkingen gebruikt, die uit de theorie der „homogene” functies volgen. Daar de gewone lezer in den regel niet met de eigenschappen van die bijzondere soort functies op de hoogte is, zoo zij hier kortelijk het volgende vermeld.

Een *homogene* functie u van den *eersten* graad t.o.v. x, y, z , enz. is een zoodanige, dat wanneer *alle* veranderlijken t -maal groter worden, ook u t -maal groter wordt. [Zoodanige functies zijn bv. $E, S, V, \frac{A}{V}$, enz. t.o. der molecuulgetallen n_1, n_2 , enz.].

Hoe *samengesteld* de functie ook zijn moge, altijd zal dan

$$x \frac{du}{dx} + y \frac{du}{dy} + z \frac{du}{dz} + \dots = u \quad (a)$$

zijn. Probeer dit maar eens met $u = \frac{x^2}{y} - \frac{y^2}{x} + \frac{3x^3}{y^2}$,

en met $u = (x+y) \log \frac{x}{y} - y e^{-\sin y/x}$.

Evenzoo zal een homogene functie van den *nulden* graad een zoodanige zijn, dat zij *onveranderd* blijft, wanneer *alle* veranderlijken t -maal groter worden.

[B.v. $e_1 = \frac{\partial E}{\partial n_1}$; ook $s_1, v_1, \frac{A}{V^2}, \frac{a_1}{v_1^2}$, enz. enz., alle homogene functies van den *o^{en}* graad t.o. der molecuulgetallen]. Want allen zijn volkomen onafhankelijk van de hoeveelheid van het beschouwde mengsel, of die 1 K.G. dan wel 1000 K.G. bedraagt. Alsdan is steeds:

$$x \frac{du}{dx} + y \frac{du}{dy} + \dots = 0 \quad (b)$$

Te controleren aan bv. $\frac{x}{y} - \log \frac{y^2 + y^2}{2xy}$;

$$\frac{2x^2 - 3xy + 5y^2}{x^2 + y^2}; \quad \text{Bg} \sin \frac{x^2}{y^2}; \quad \frac{x^2 - y^2 + z^2}{3xz}.$$

¹⁴⁾ Verslag Akad. Wetenschappen Amsterdam, 9 Mei 1906, p. 848—858.

In het algemeen zal voor een homogene functie van den n^{e} graad gelden:

$$x \frac{du}{dx} + y \frac{du}{dy} + \dots = nu,$$

zooals men b.v. aan $x^3 - 3x^2y + 2xz^2 - y^3 + 4z^3$ kan nagaan. Zie hierover de Leerboeken over Differentiaal- en Integraalrekening, bv. Sturm, Cours d'Analyse, Tome I, 13^e leçon, § 175—181, p. 162—166.

Passen wij dit nu eens toe op een homogene functie u van den *1^{en}* graad t.o.v. n_1 en n_2 . Wij hebben dan volgens (a):

$$n_1 \frac{\partial u}{\partial n_1} + n_2 \frac{\partial u}{\partial n_2} = u.$$

Maar ook is altijd, onafhankelijk van den aard der functie:

$$\frac{du}{dx} = \frac{\partial u}{\partial n_1} \frac{dn_1}{dx} + \frac{\partial u}{\partial n_2} \frac{dn_2}{dx} = n \left[-\frac{\partial u}{\partial n_1} + \frac{\partial u}{\partial n_2} \right],$$

wanneer bv. $n_1 = n(1-x)$ en $n_2 = nx$ is. Hieruit en uit de eerste verg., nl. $u = n \left[(1-x) \frac{\partial u}{\partial n_1} + x \frac{\partial u}{\partial n_2} \right]$,

volgt onmiddellijk:

$$n \frac{\partial u}{\partial n_1} = u - x \frac{du}{dx}; \quad n \frac{\partial u}{\partial n_2} = u + (1-x) \frac{du}{dx} \quad (13)$$

waarvan wij meermalen gebruik gemaakt hebben.

Voor een homogene functie van den *0^{en}* graad geldt volgens (b):

$$n_1 \frac{\partial u}{\partial n_1} + n_2 \frac{\partial u}{\partial n_2} = 0, \text{ of } (1-x) \frac{\partial u}{\partial n_1} + x \frac{\partial u}{\partial n_2} = 0.$$

Dit wederom gecombineerd met

$$\frac{du}{dx} = n \left[-\frac{\partial u}{\partial n_1} + \frac{\partial u}{\partial n_2} \right], \text{ zie boven, geeft thans:}$$

$$n \frac{\partial u}{\partial n_2} = -x \frac{du}{dx}; \quad n \frac{\partial u}{\partial n_1} = (1-x) \frac{du}{dx} \quad (14)$$

Ook dit hebben wij, bv. in Hoofdstuk III en VI, eenige malen toegepast.

Tavel sur Clarens, Suisse, Nov. 1929.

BOEKAANKONDIGINGEN.

666.28 + 666.165(022)

K. Hesse, Die Glasveredelung. Leipzig, Akademische Verlagsges. m. b. H., 1928, 104 blz., R.M. 6.50.

Dit, als band 10 van de serie: Das Glas in Einzeldarstellungen, onder redactie van G. Gehlhoff en K. Quasebart verschenen deeltje behandelt de methoden, waarop glas, door het oppervlak te bewerken, veredeld kan worden. Schr. verdeelt deze methoden in twee groote groepen, n.l.: Verfijning door aantasten van het oppervlak (a. chemisch; b. mechanisch) en: Verfijning door bedekken van het oppervlak. De prettige behandeling der stof en de keurige microfoto's maken dit werkje tot een aangenaam geheel.

P. A. Jonquière.

* * *

668.5(08)

Bericht der Schimmel & Co. A. G. Ueber Aetherische Oele, Riechstoffe, usw. Jubiléumsausgabe 1929.

Behalve den normalen inhoud der bekende berichten, bevattend een zestiental korte verhandelingen over diverse

aetherische oliën of hunne eigenschappen, geeft dit jaarboek in ongeveer 120 pagina's een overzicht over de historie der firma, die zoo nauw in verband staat met die der studie der aetherische oliën in het algemeen. Hierom zal deze aflevering zeker van belang zijn voor iedereen, die zich met de studie dier verbindingen bezig houdt. Er is ook een stuk opgenomen over de bibliotheek der firma en juist dit stukje kan leerrijk zijn voor iemand, die eens wil nagaan, hoe de mogelijkheid en de moeilijkheid van researchwerk is toegenomen door het toenemen van de literatuur. Het aantal tijdschriften, door de firma op hare bibliotheek aangehouden, bedroeg in 1897 38 en is nu gestegen tot 159. Dat het eerste cijfer laag was, zal iedereen toegeven, maar het is de vraag, of het tweede niet wat al te groot is geworden, om nog van efficient publiceren te kunnen spreken, en of ook op het gebied der chemie en aanverwante vakken niet beperking in dit opzicht noodig wordt. Evenals zijn voorgangers is ook dit jaaroverzicht aan te bevelen.

J. F. van Oss.

* * *

668.5(034)

Internationaler Riechstoff-Kodex. Deutsch-Französisch-Englisch von Arno Müller, Genf, Bredow-Verlag, Berlin, 1929, 272 blz.

Deze codex is een uitstekend uittreksel van 159 prijs-couranten van fabrieken in synthetische reukstoffen. Eerst worden de Fransche, Duitsche en Engelsche benamingen van synthetische reukstoffen alphabetisch vermeld en opgegeven, welke fabrieken deze reukstoffen leveren. Deze gegevens zijn objectief en voor zoover nagegaan, is geen enkelen keer aan een fabrikant de voorkeur gegeven boven een andere, welke dezelfde reukstoffen levert.

Onjuiste benamingen van prijscouranten zijn overgenomen, b.v. op blz. 4 wordt aethyl-oxydhydraat vermeld; is dit butylalcohol? of aethyl-rhodinol-acetaat? wat is dat chemisch? Er volgt een alphabetisch register van parfumbasen en vervolgens een lijst van reukstoffen, gerangschikt volgens hun toepassing in vrucht-reuken, blad-reuken, bloemenreuken en vruchtessences. Ook deze rubriek is niet kritisch samengesteld, maar er is eenvoudig overgenomen, wat in literatuur en prijscouranten aanbevolen wordt. B.v. op p. 242 wordt benzilideenaceton aanbevolen voor frambozenessences. Een dergelijke essence zou eerst pharmacologisch onderzocht moeten worden, aangezien benzilideenaceton blaren trekt op de huid.

Ten slotte volgt nog een lijst van fixateurs, oplosmiddelen en een register van 159 fabrikanten van Amerika, Duitschland, Engeland, Frankrijk, Holland, Italië en Zwitserland, wier producten in het boek vermeld zijn.

Het boek is niet zoo zeer bedoeld voor den chemicus als wel voor den parfumeur, fabrikant en reiziger; als zoodanig zal het ook uitstekend voldoen. J. Araten.

* * *

542.944(022)

E. Abderhalden, Handbuch der biologischen Arbeitsmethoden, Lieferung 299; Halogenieren, von Hugo Bauer, Frankfurt a. M. Berlin und Wien, Urban & Schwarzenberg, 1929, 275 blz., R.M. 14.

Het voorloopig ontbreken van een inhoudsopgave en een zaakregister geeft aan dit werk iets onoverzichtelijks, te meer, daar het behalve eenige bladzijden inleiding voornamelijk een verzameling is van recepten. De schrijver vermeldt van een onderwerp soms alleen de oudere literatuur, niet de later verschenen verhandelingen, o.a. bij de halogeneering van phenol. Hij vermeldt uitvoerig de bereiding van n-butylbromide uit n-butylalcohol volgens een voorschrift van Lieben en Rossi van het jaar 1871, waar met gasvormig broomwaterstof en toegesmolten buizen wordt gewerkt, terwijl toch volgens Organic Syntheses I in korten tijd met laboratoriumhulp-

middelen en waterig broomwaterstofzuur wel een paar kilo gemaakt kunnen worden. Ook voor de verkrijging van alkylchloriden is toch het procédé in Organic Syntheses V veel gemakkelijker dan de methode met de toegesmolten buizen, die de schrijver vermeldt. Bij de bespreking van de halogeneering van halogeenbenzol mis ik het werk van van der Linden (Rec. trav. chim. 30, 305 [1911]). Over het invoeren van halogeenatomen in de benzolkern via chloormercuriverbindingen zie ik niets vermeld.

I. J. Rinkes.

* * *

667.82 + 621.85.054

Schuhcremes und moderne Schuhputzmittel, von Dr. F. Wilhelmy. 1929, 33 blz., R.M. 3.—.

Lederkonservierungsmittel und Treibriemenadhäsionsmittel, von Carl Becher jr., Erfurt, 1929, 25 blz., Augsburg, Verlag für Chem. Industrie, H. Ziolkowsky, G. m. b. H., R.M. 2.10.

Beide boekjes zijn overdrukjes uit de Seifensieder-Zeitung van 1929. Het eerste behandelt in het kort de vervaardiging van de belangrijkste soorten schoencreme, nl. watervrije, waterhoudende z.g. verzepte cremes, en creme in staafvorm. Tevens worden de gebruikte grondstoffen beschreven en verschillende recepten genoemd; aan het einde enkele reinigingsmiddelen, vooral van gekleurd leder.

Het tweede werkje bestaat voornamelijk uit een verzameling recepten.

M. Dekker Jz.

* * *

666.942.3(022)

Le ciment Portland artificiel; Mortiers et bétons. Publié par le Groupement professionnel des fabricants de Ciment Portland artificiel de Belgique, 45, Boulevard du Régent, Bruxelles, 1928, 119 blz.

Het bovenstaande boekje geeft een populaire uiteenzetting van de fabrikage en het onderzoek van portlandcement en zijn toepassingen in mortels en beton. Met nadruk wordt erop gewezen, dat de kwaliteit van beton niet alleen bepaald wordt door de hoedanigheid van het cement, maar eveneens afhankelijk is van den aard en de gradeering der toeslagstoffen, van de hoeveelheid water, die wordt toegevoegd en van de wijze van mengen en verwerken.

De vele diagrammen en tabellen maken het boekje tot een vademecum voor een ieder, die met cement en beton in aanraking komt.

A. J. P. van der Burgh.

* * *

541.67(022)

P. Debije, Polar Molecules. Chemical Catalog Company, New-York, 1929, 172 blz., geb. \$ 3.50.

Een polair molecuul is een molecuul, dat een permanente elektrische dipool bezit. De studie van deze moleculen is zoowel voor den physicus als voor den chemicus van belang. Over dit onderwerp nu handelt dit keurige boekje. Daarbij komt, dat het is geschreven door den, vooral ook op dit gebied, zoo bevoegden physicus Debije.

In het eerste hoofdstuk worden eenige fundamentele begrippen als polarisatie en polariseerbaarheid besproken, waarna in het tweede en derde hoofdstuk het verband met den bouw van het molecuul wordt behandeld. Twee methoden ter bepaling van het elektrische moment worden uitvoerig besproken, de temperatuurafhankelijkheid van de totale polarisatie en het verschil tusschen totale polarisatie en refractie, welke laatste methode ook op oplosingen kan worden toegepast. Het meeste, wat in het boekje wordt behandeld, houdt ten nauwste verband met het werk van Debije zelf. Dit is natuurlijk een groot voordeel, maar heeft tot gevolg gehad, dat het werkje geen volledig overzicht geeft van alles, wat op dit gebied door vele anderen is gedaan. Zoo wordt b.v. de principeel zoo aardige methode, waarbij een molecuulstraal

door een electrisch veld wordt afgebogen, niet genoemd. Tegen wat in het derde hoofdstuk o. a. met betrekking tot het jodium en de nitrogroep wordt gezegd, zijn nog wel eenige argumenten in te brengen.

Het vierde hoofdstuk, dat handelt over den bouw van de halogeenwaterstoffen, water en ammoniak, is vooral voor den chemicus van belang en verder ook het zesde hoofdstuk, dat handelt over de electrische verzadigingsverschijnselen om een ion.

Van de overige hoofdstukken noemen we slechts de titels: anormale dispersie voor radio-frequenties, diëlectrische fenomenen en quantum-theorie, energieniveaux en golf-mechanica, roteerende moleculen en dispersie en absorptie van polaire gassen.

Het werkje, dat besluit met een lijst van onderwerpen en van schrijvers, is uiterlijk ook keurig verzorgd.

J. H. de Boer.

* *

66.2.998.1 : 697.3(022)

Mededeelingen van den Thermotechnischen Dienst der „Warmtestichting“. II. De invloed van de afwerking van het oppervlak op het isoleerend vermogen van pijpbekledingen. III. De invloed van verlagen en dergelijke op de overdracht van warmte door matig verwarmde ijzeren pijppoppervlakken aan lucht. *Æ. E. Kluwer, Deventer, 12 blz., f 0.75.*

Na een inleiding met vermelding van de toegepaste formules wordt een tabellarisch overzicht gegeven van de waarden der gebruikte grootheden voor zes gevallen, waaruit blijkt, dat voor goed geïsoleerde pijpen een verlaag uit het oogpunt van isolatie weinig betekenis heeft. Omgekeerd zal, wanneer men warmteafgifte wil hebben, verf, met uitzondering van aluminiumverf, geen nadeligen invloed uitoefenen.

Eenige desbetreffende literatuur wordt vermeld.

T. W. te Nuyt.

* *

547.518 : 668.548.2 + 668.529.4(022)

Notice sur l'exaltone et d'autres produits à odeur de musc de la Maison M. Naef & Co., Genève, 36 blz.

De schrijver van dit boekje bespreekt achtereenvolgens de natuurlijke muskus, het civetton, het muscon en daarna het exalton, het verzadigde cyclische keton van 15 koolstofatomen. Voor degenen, die bekend zijn met het werk „Sur les produits à odeur de musc et les cycles à grand nombre de chaînons“, aangekondigd in *Chemisch Weekblad*, jaargang 1929, blz. 537, bevat bovenstaand werkje geen nieuwe gezichtspunten.

I. J. Rinkes.

* *

669 : 6201(021)

Metall- und Legierungskunde, von Dr. Ing. Freiherr M. von Schwarz, Sonderdruck in zweite wesentlich erweiterter Aufl. aus Chem. Technologie der Neuzeit, zweite Aufl., herausgegeben von Prof. Dr. Franz Peters, Berlin. Verlag Ferdinand Enke, Stuttgart, 1929, 391 blz., 327 afb., R.M. 26.—, geb. R.M. 29.—.

Gezien de groote vorderingen, die de metallografie maakt, bestond een groote behoefte aan een modern werk, waarin de oudere gegevens zijn bijgewerkt en nieuwe onderzoeken opgenomen. Het hierboven aangekondigde boek voorziet hierin volkomen, ten minste wat de niet-ijzermetalen betreft.

Na een korte historische inleiding worden de eigenschappen der metalen en legeringen besproken en aan de hand van een groot aantal aan de praktijk ontleende voorbeelden toegelicht. Daarop volgt een beschrijving van de stollingstypen met een verzameling van toestandsdiagrammen van alle binaire metaallegeringen (zonder

ijzer), voor zoover zij op het oogenblik bekend zijn en met vermelding van de voornaamste literatuur, in totaal ongeveer 150 fig. Voor ternaire en quaternaire legeringen wordt uitsluitend naar de literatuur verwezen.

De grootste verdienste van het boek ligt echter wel hierin, dat het een volledig overzicht geeft van den tegenwoordigen stand van onze kennis der nietijzermetaallegeringen, in het bijzonder de koper-, nikkel-, aluminium- en zinklegeringen en de witmetalen. Ook de andere legeringen worden, hoewel minder uitvoerig, behandeld. Aan het slot een volledig alfabetisch register (ruim 100 blz. groot) van alle bestaande legeringen, met vermelding van de samenstelling en verwijzing naar de literatuur, dat buitengewoon nuttig is.

Kortom het is een boek, dat alle bestaande werken op dit gebied overtreft.

P. Schoenmaker.

* *

534.01 : 535.12(022)

Louis de Broglie, Wellenmechanik. (Uit het Fransch vertaald door R. Peierls). Akad. Verlagsges., Leipzig, 1929, 221 blz., 14 fig., br. R.M. 11.—, geb. R.M. 13.80.

Gelijk bekend is, is de schrijver de geniale grondlegger van de „golfmechanica“. Hij was het, die het eerst (1925) de stoute gedachte uitte en begon uit te werken: „Evenals men bij de lichtuitbreiding behalve de golfnatuur van het licht (b.v. bij buiging en interferentie) ook zijn hiermee schijnbaar onverenigbare korpusculaire natuur (foto-elektrische, Comptoneffect) moet beschouwen, zoo moeten wij achter de ons zoo vertrouwde beweging van materiele deeltjes (van elektronen, protonen, atomen) nog naar een bijbehorend golfveld zoeken“. Hij maakte een begin met de mathematische formuleering van deze gedachte, die dan door Schroedinger (1926) zeer verdiept en vruchtbaar gemaakt is.

Men weet, dat het den experimentatoren Davisson & Germer, Thomson, Rupp, Kikuchi spoedig daarna gelukte deze ϕ -golven van de Broglie-Schroedinger in zekeren zin ad oculos te demonstreeren. Zij verrichtten met kathoden- en β -stralen interferentieproeven, die volkomen analoog zijn aan die met licht- en Roentgenstralen.

Aan den anderen kant hebben de verhandelingen van de Broglie en Schroedinger tot een geweldige verderontwikkeling van de theoretische natuurkunde gevoerd.

Het geeft veel genot in dit boek dit groote, pas veroverde gebied door de oogen van de Broglie te kunnen overzien. Overal brengt hij plastisch de kwalitatieve gedachten naar voren, die tot de hypothesenvorming en mathematische formuleering geleid hebben. En steeds weer onderstreept hij, aan welke punten hij zich nog geheel onbevredigd gevoelt en aan welke punten zelfs teleurgesteld. Deze plaatsen voor alles geven deze uiteenzetting der golfmechanica hare bijzondere waarde, zooals men in het algemeen aan het geheel der keuze van de stof en zijne mathematische formuleering duidelijk ziet, dat speciaal de principiele zaken den schrijver ter harte gaan.

P. Ehrenfest.

* *

666.1 : 54(022)

Cours de verrerie, par Émile Damour. Première partie, La chimie du verre. Paris et Liège, Libr. Polytechn. Béranger, 1929, 194 blz., frs. 40.—.

Een typisch Fransch werkje! Elegant van bouw en met vele aardige gedachten en methoden, maar aan den anderen kant vol aperte onjuistheden en omissies in de details. De zucht tot overmatige detaillering, die zoovele Deutsche boeken ongenietbaar maakt, zal men hier zeker niet aantreffen. Daar tegenover echter een verwaarloozing van veel goede Deutsche studie en belangrijke gegevens, die toch ook weer onaangenaam aandoet! Wie zal toch eens den gulden middenweg vinden? Het werkje behandelt eerst de historie van het glas, dan den glas-

achtigen toestand en enkele fysieke kwesties, de verschillende grondstoffen, hunne beteekenis in het glas en de methoden van onderzoek daarvoor en ten slotte de chemische analyse van het glas zelve. Alles bij elkaar ongetwijfeld zeer de moeite waard om er kennis van te nemen, mits niet als éénige bron, waaruit men zijn kennis put!

C. J. van Nieuwenburg.

* * *

666.1.001(08)

Experimental Researches and Reports, publ. by the Departm. of Glass Technology, the Univ. of Sheffield. Vol. XI, 1929, 203 blz.

Wie bekend is met de belangrijke positie, die het laboratorium te Sheffield onder leiding van W. E. S. Turner inneemt onder de werkplaatsen, waar de chemie en de physica van het glas worden bestudeerd, zal begrijpen, dat ook deze publicatie de aandacht van belanghebbenden moet trekken. Zij verzamelt de belangrijkste onderzoekingen en mededeelingen, die in het jaar 1928 van Sheffield zijn uitgegaan, en brengt dus wel niets nieuws, maar toch een interessante samenvatting. Tot het belangrijkste behoort o.i. wel de groep van onderzoekingen over de glassoorten uit SiO_2 en B_2O_3 en die van de doorlaatbaarheid van glas voor ultraviolet licht, vooral in verband met het gehalte aan ijzeroxyde.

C. J. van Nieuwenburg.

* * *

675(022)

Fortschritte auf dem Gebiete der Gerbereichemie und Technik, von Prof. Dr. O. Gerngrosz. Berlin, Verlag Chemie, 1928, 43 blz., R.M. 2.50.

In een bestek van 43 bladzijden een zoo volledig mogelijk overzicht te geven van hetgeen de laatste jaren op het gebied der looierij-chemie gepraeeteerd is, is geen gemakkelijke taak. Naar het mij voorkomt, is de schrijver, die in looierijchemische kringen geen onbekende is, hierin op gelukkige wijze geslaagd.

Het boekje, dat een overdruk is uit de Zeitschrift für angewandte Chemie, geeft op korte heldere wijze een inzicht in de vele interessante problemen, welke zich bij de lederfabricage voordoen.

Het groote aantal aanhalingen (niet minder dan 290!) uit de vak- en patentliteratuur maken het boekje vooral interessant voor diegenen, welke zich oriënteren willen over den tegenwoordigen stand der looierijchemische wetenschap. Den chemicus van het vak, die met deze literatuur volkomen op de hoogte is, zal het intusschen weinig nieuws bieden.

G. F. Verhorst.

* * *

546(021)

Inorganic Chemistry for Colleges, by William Foster. D. van Nostrand Cy., New-York, 1929, 837 blz., geb. \$ 3.90.

Het boek is bedoeld als een meer uitgebreide basis voor hen, die de eerste beginselen der scheikunde reeds kennen.

Eerst worden de algemeene theorieën behandeld over element, atoom, massawerking; dan volgen de niet-metalen, aan de hand waarvan b.v. bij zuurstof de katalyse, bij stikstof het vloeibaar maken van gasen besproken wordt. Daarna de metalen en tenslotte eenige organische verbindingen.

Bij de katalyse wordt wel op de adsorptietheorie ingegaan, de botsings- en stralingstheorie worden echter niet genoemd (blz. 134). Een bezwaar is m.i. bij de behandeling van belangrijke theorieën als b.v. de ionisatie (blz. 240—262), dat men deze verstopt onder een te groot aantal voorbeelden.

Ook worden wel de namen Linde en Ramsay, niet Kamerlingh Onnes en Keesom genoemd bij de bespreking

van vloeibaarmaking van gasen, ofschoon kookpunt en smeltpunt van helium worden opgegeven.

Eigenaardig is een zin als deze: „The most abundant metal (Al) has an odd atomic number, namely, 13”.

Goed verzorgd is, zooals vanzelf spreekt, de toepassing van de feiten in de techniek; ook worden platen en schema's van belangrijke industrieën gegeven, b.v. het blazen van vensterglas (blz. 474), en een schema voor het bleeken van katoen, kunstzijde (blz. 335). Het boek is aan iederen chemicus aan te bevelen.

H. de Graaf.

* * *

53(021)

Nieuw leerboek der Natuurkunde voor H. B. S. met 5 j. cursus (1e deel), door W. Reindersma en T. van Lohuizen. 's-Gravenhage, J. B. Wolters, 1929, 322 blz., ingen. f 3.25, geb. f 3.60.

De schrijvers geven hier een leerboek, dat in vele opzichten van de oudere boeken afwijkt. Wat de stof betreft, zijn oudere of minder belangrijke onderwerpen en uitvoerige beschrijvingen van technische toepassingen weggelaten, terwijl de moderne natuurkunde is uitgebreid en, waar mogelijk, een wiskundige behandeling is gegeven. De keus van de stof is volgens een bijgevoegd prospectus die, welke de „Commissie Fokker” heeft voorgesteld, nl. de minimum- en de aanvullingslijst, niet de derde lijst. Verder zijn een aantal proeven beschreven, die, indien de leeraar practisch werken door de leerlingen wensch, door hen kunnen worden gedaan. Het boek is voorzien van een overzicht, dat als repetitorium dienst doet. Er volgen nog een tweede en derde deel. H. de Graaf.

* * *

621.892.27(022)

Wagenfett-Fabrikation, von Carl Becher. Verlag für Chem. Industrie H. Ziolkowsky, Augsburg, 1929, 35 blz., R.M. 2.50.

Het boekje is een overdruk uit de Seifensieder-Zeitung 1929, No. 10, 11 en 12, en als zoodanig nogal prijzig. Het bevat eigenlijk slechts 2 recepten, één voor de wagensmeerbereiding langs den kouden weg met harsolie, en hiervan worden 40 wijzigingen gegeven (met dit aantal zijn de mogelijkheden lang niet uitgeput, trouwens over de koud verzepte wagensmeer is meer te vertellen dan hier geschiedt) en één langs den warmen weg met verzepte montaanwas, waaraan 10 wijzigingen zijn toegevoegd. Beide recepten zijn goed (al kan het soms ook goedkooper), zoodat het kleine boekje voor een a.s. fabrikant wel waarde heeft, daar achterin nog een blz. gevuld is met eenige adressen van Duitsche leveranciers der grondstoffen.

E. T. Leemans.

* * *

347.77 : 608(022)

L'exploitation et la défense des créations industrielles. Brevets d'inventions, par Pierre Loyer, avec Préface de H. Ch. de Freminville. Paris, Journal de l'Industrie et la Métallurgie française, 1929, 292 blz.

Het steeds uitbreiden van de trusts, ook in de chemische industrie, heeft de belangstelling voor octrooien en de octrooipositie van dergelijke lichamen in alle landen en kringen doen toenemen.

Menige industrieel of ingenieur zal bovengenoemd boekje kunnen gebruiken om zijn kennis op octrooigebied te verrijken. Ofschoon het werkje niet als leerboek bedoeld is, zal het den niet-deskundigen in ieder geval duidelijk maken, wanneer hij een octrooispecialist noodig heeft, terwijl de vakman het als repertorium gaarne zal gebruiken.

De behandeling van de stof in het boekje is aan de Fransche toestanden en wetten aangepast, alhoewel in een vijftigtal bladzijden ook de buitenlandsche gebruiken in het kort de revue passeeren.

Joh. Mayer.

* * *

667.622.3(022)

Imperial Chemical Industries Ltd., Colour Lakes,
British Dyestuffs Corp. Ltd., 20 Renfield Street,
Glasgow, 16 blz. en 75 gekleurde monsterdrukken.

Een prospectus van de 75 voornaamste door de Imp. Chem. Ind. gefabriceerde, voor het maken van verflakken geschikte, kleurstoffen. De inleiding geeft beknopt de eigenschappen der te gebruiken substraten en praecipitatie-middelen, en zeer summier die van de kleurstoffen en van de verflakken, die er mee bereid kunnen worden; deze zijn bedoeld als grondstof voor olieverven, drukinkt, behangsel- en kunstdrukpapier en kalkverven. De kleurmonsters, zijn keurig afgedrukt en bij elke kleur is een recept voor het verflakken gevoegd. Echtheidstabellen gaan vooraf. Het ontbreken van de moderne, beter lichtbestendige, fosfor-wolfram- en -molybdeenlakken van basische kleurstoffen, zooals die volgens de octrooien der I. G. kunnen worden gemaakt, valt sterk op.

L. de Weerd.

* * *

618.2(08)

Adam Hilger Ltd., Bull. of Development covering
the 30 months ending 31st Dec. 1928, Sales
Department of A. Hilger Ltd., London, 1929, 67 blz.

Hierin zijn opgenomen korte beschrijvingen van nieuwe instrumenten enz. Van verschillende spectraalapparaten zijn verbeterde uitvoeringen beschreven: een rooster-spectroscop volgens Thibaud voor Röntgenstralen van golflengten 10—100 Å. Nieuw zijn ook zeer zuivere preparaten der zeldzame aarden. Uit kunstmatig Sylvien worden door Hilger grotere prisma's, dan tot nu toe, voor de analyse in het infrarood vervaardigd. Verder is opgenomen een lijst van publicaties, waarbij Hilger's instrumenten zijn gebruikt.

J. A. A. Ketelaar.

* * *

541.13(022)

M. Isabey, Cours d'électrochimie. Edition et propriété de l'école du génie civil, Paris, 233 blz.

L'école du génie civil is een instelling, die alle mogelijke hulpkrachten voor industrie, leger, vloot, e.d. opleidt, zoowel ingenieurs en vliegofficieren als douanebeambten en calqueuses. Als No. 129 harer geschriften gaf zij het werk van Ingenieur Isabey uit, dat ons een algemeene, maar oppervlakkige behandeling der electrochemie geeft.

Algemeen, omdat men een goed overzicht krijgt van alles, wat men met behulp van electriciteit kan presteeren. Quantitatieve bepaling van metalen, galvaniseeren, electrische ovens, stille electrische ontladingen (waarbij de ontdekking van het ozon door van Marum wordt genoemd) worden na een theoretische inleiding van 80 blz. besproken. Er blijven voor de praktische toepassingen dus ± 150 blz. over, volkomen onvoldoende om een eenigszins diepgaande behandeling van de technische electrochemie te geven. Wie er echter prijs op stelt een oppervlakkigen indruk van het vak te krijgen, neme het boek ter hand.

Druk en uitvoering zijn nog veel slechter dan bij Fransche boeken in den regel het geval is.

F. Th. van Voorst.

CHEMISCHE KRINGEN.

Arnhemsche Chemische Kring. Op 22 Jan. j.l. hield Prof. Dr. H. G. Bungenberg de Jong uit Leiden voor leden van den Kring en introducés een lezing over: De onderzoekingen van Meyerhof omtrent de chemie der spiercontractie.

Een spier kan zonder O_2 arbeid leveren, kan zich daardoor contracteeren. Bij afwezigheid van O_2 treedt in de spier melkzuur op, hetgeen bleek uit de onderzoekingen van Hermann (1869). Ook onder andere omstandigheden, b.v. in chloroform, alsook

bij afsterven en fijn wrijven, alles zonder O_2 , wordt melkzuur gevormd.

Toegetreden O_2 kan het melkzuur doen verdwijnen. De theorie van Embden tracht dit te verklaren door de aanwezigheid van een substantie aan te nemen, door hem genoemd lact-acidogeen, die onder prikkel uiteenvalt in melkzuur. Het melkzuur is de stof, die de concentratie tot stand doet komen.

Dan komen de uitgebreide onderzoekingen van Meyerhof, die de analyse-methoden gaat verbeteren. Hij zet melkzuur om in acetaldehyd als melkzuur ontstaat, blijkt glycogeen te verdwijnen in aequivalente hoeveelheid. Het monose-gehalte blijft gelijk. Conclusie: het melkzuur ontstaat uit glycogeen.

Door deze resultaten vervalt de eerste opvatting van Embden.

In de werking van de spier onderscheidt men 2 fasen: 1e de ermüdungsphase (waarin melkzuur gevormd wordt); 2e de erholungsphase (die optreedt bij toevoeging van O_2).

Volgens Meyerhof moet het melkzuur op bepaalde plaatsen ontstaan, op de contractieplaatsen, om daarna weg te diffundeeren.

In de erholungsphase verdwijnt al het melkzuur, doch slechts $\frac{1}{4}$ kan door de O_2 geoxydeerd zijn in $CO_2 + H_2O$. $\frac{3}{4}$ blijft niet geoxydeerd. Bij de bepaling van het glycogeen en monose blijkt, dat $\frac{3}{4}$ van het melkzuur opnieuw is omgezet in glycogeen. Dit proces is zeer algemeen, heeft in elk weefsel plaats.

Na nog eenige berekeningen gegeven te hebben omtrent de energetische zijde van dit vraagstuk, besloot de spreker deze interessante lezing.

* * *

Bossche Chemische Kring. Vrijdag 17 Jan. 1930 werdvergaderd in Hotel „du Commerce” te Eindhoven. Bij de gehouden bestuursverkiezing werd in de plaats van den aftredenden en niet herkiesbaren voorzitter Dr. C. H. Sluiter gekozen: Ir. J. A. M. v. Liempt. De samenstelling van het bestuur is nu: Ir. J. A. M. v. Liempt, Eindhoven, voorzitter; Dr. J. H. de Boer, Eindhoven, secretaris; Drs. F. Woltering, den Bosch, penningmeester.

Vervolgens werden door een viertal leden korte mededeelingen gehouden, waarvan hier de autoreferaten volgen:

Ir. H. J. Kist (Helmond) hield een voordracht over waarschijnlijkheidsleer, waarbij hij via variatiestatistiek (met voorbeelden van abnormale distributies, waaruit conclusies waren te trekken over de voorgeschiedenis, fouten in bewerkingen, enz.) kwam op de methode der kleinste kwadraten, waarmede o.a. nauwkeurigheden in metingen en resultaten van meetmethoden zijn te bepalen. Hij eindigde met toepassingen van den foutenvoortplantingsregel, waarmede een groote besparing in den tijdsduur van een onderzoek kan worden bereikt, of de onbruikbaarheid van een methode kan worden aangetoond.

Dr. C. J. Dippel (Eindhoven) besprak naar aanleiding van de koperreactie van Feigl (met α -benzoïne-oxime) de door Feigl aangegeven structuur van het ontstane koperzout. Hierbij werd in 't kort gewezen op de groote verwarring en willekeur, die op het gebied der mono- en dioximezouten ten opzichte van hun structuur, in verband met de oxime-, resp. de dioxime-configuraties (onderzoekingen van Meisenheimer) nog bestaat.

Drs. F. Woltering (den Bosch) behandelde de methoden voor het verwijderen van organische zwavelverbindingen uit gassen. De volkomen reiniging der gassen van katalysatorvergiften is een absolute noodzaak, wanneer men deze gassen wil aanwenden ter bereiding van synthetische producten, met behulp van hoogactieve katalysatoren bij betrekkelijk lage temperaturen. Onder deze giftstoffen is het vooral zwavelkoolstof, hetwelk technische moeilijkheden biedt, om het zoodanig te verwijderen, dat het gehalte aan zwavel per m^3 gas minder dan 1 gram bedraagt. De mogelijkheden, die zich hier voordoen, zijn van tweeërlij aard: 1. physische absorptie, of een chemische binding aan een absorptiemiddel (eventueel adsorptie aan actieve kool); 2. omzetting der org. zwavelverb. met behulp van een katalysator in tegenwoordigheid van waterstof, in H_2S en dit als zoodanig verwijderen.

Vervolgens worden besproken de methoden genoemd onder 1, met hunne voor- en nadeelen. De conclusie hiervan is, dat deze in het algemeen niet tot het gewenschte doel voeren, of technisch te kostbaar zijn. Hierna worden besproken de katalytische methoden met de verschillende katalysatoren, welke hiervoor in aanmerking komen. Deze methoden zijn technisch veel beter bruikbaar en leiden tot de gewenschte ontzwaveling. Vervolgens wijst spreker nog op het groote technische belang van de methoden met het oog op het gebruik van CO -rijke gassen als uitgangsmateriaal voor de methanol-synthese of benzinesynthese.

Ir. H. D. Steenberg (Eindhoven) besprak daarna de bereiding van titreervloeistoffen. Werkende in gewogen vaatwerk en telkens

naast den titer de gewichtshoeveelheid van de vloeistof bepalende, is steeds uit te rekenen, hoeveel water er bij moet om tot den gewenschten titer te komen. Verdunt men in twee tempo's, dan kunnen zonder fout te maken grammen en kubieke centimeters vloeistof worden gelijkgesteld. Koolzuur is buiten te sluiten, als men begint met de lucht uit een getarpeerde kolf te drijven door de hoofdmassa van het noodige water daarin te koken.

Een standaardoplossing, bij de normaaltemperatuur precies 0.1 N aan HCl, dient als vergelijkingsvloeistof bij de bereiding en latere controle zoowel van de vloeistoffen voor acidimetrie als voor jodometrie, argentometrie en oxydometrie.

De volgende vergadering zal 21 Februari in Den Bosch worden gehouden. Dr. W. G. Burgers (Eindhoven) zal dan spreken over: Röntgenkristallographische onderzoekingen bij organische kristallen.

PERSONALIA, ENZ.

Dr. G. Romijn†. Toen Dr. Romijn aftrad als inspecteur van de volksgezondheid (1 Jan. 1929), hebben wij een levensschets, gevolgd door een lijst zijner publicaties, in dit Weekblad opgenomen (1929, blz. 30). Daarheen moge thans worden verwezen.

Prof. Dr. H. R. Kruyt heeft op 30 en 31 Januari, resp. te Leuven en Gent, gesproken over „Het ontstaan en het vergaan der kolloïde oplossingen”. Heden houdt hij over hetzelfde onderwerp een voordracht te Antwerpen.

In de plaats van Prof. W. C. de Graaff, die aan de beurt van aftreden en niet herkiesbaar was, is als bestuurslid der Nederlandsche Vereeniging voor Microbiologie gekozen Mej. Dr. H. H. de Wolff, te Rotterdam.

Aan de Universiteit te Leiden zijn geslaagd: voor het doctoralexamen wis- en natuurkunde, hoofdvak scheikunde, de Heer C. L. de Vries en voor het candidaatsexamen wis- en natuurkunde E de Heeren W. Gaade, H. Frencken en K. D. Vader.

Aan de Technische Hoogeschool te Delft zijn geslaagd voor het ingenieursexamen scheikundig ingenieur de Heeren J. van den Berge en Jhr. H. Rengers Hora Siccama en voor het candidaatsexamen scheikundig ingenieur de Heeren J. C. G. Boot, J. A. van Dijk, R. J. W. K. Hoevers, Dr. M. Kanner, A. F. Kremer, Mej. E. Landeweer, J. H. F. Veltman, W. T. Vermeulen, G. M. D. Vogelsang en J. Voskuil.

Wij ontvingen van het Rotterdamsche kantoor van den Hercules Powder Company, Wilmington, Del., U. S. (Virginia Cellulose Abteilung) een geïllustreerde brochure over „Baumwoll Linters”.

Benoemd tot agent te Paramaribo (Suriname) door de Nederlandsche Handel-Mij. te Amsterdam voor het medebeheer van haar Suikerplantage Marienburg Ir. J. Manschot te Utrecht, oud-beheerder en superintendant over de suikerfabrieken v. d. Cultuur-Mij. Wonolangan op Java.

Ir. J. S. Schippers is onlangs benoemd tot ingenieur van Heineken's Bierbrouwerij te Amsterdam.

Ir. M. Voogd is onlangs benoemd tot bedrijfsingenieur bij de Maatschappij tot Exploitatie van Kooksovgassen te IJmuiden.

Wij ontvingen van Dr. W. Tombrock in omslag, getiteld „Matter and Logic, an attempt at a logical explanation of material properties and natural phenomena”, een 12-tal overdrukjes van publicaties in „Chemical News”.

Het Bestuur van de Vereeniging van oud-leerlingen der Middelbare Technische School te Amsterdam en dat van de Vereeniging van afgestudeerden aan de Middelbare Technische School te Dordrecht heeft een open brief gepubliceerd aan de Nederl. industrie en allen, wie het Nederl. Technisch onderwijs

ter harte gaat. Wij komen nader op dezen brief terug in de volgende aflevering.

Het *Institute of Physical and Chemical Research* te Tokyo heeft in 1929 een „Guide” gepubliceerd, waarin verschillende bijzonderheden over deze instelling, welke 22 laboratoria omvat, worden vermeld.

Navolgenswaardig is de lijst van de 208 onderzoekingen, die in 1929 onderhanden waren; achter de onderwerpen zijn de namen der onderzoekers opgenomen. Een dergelijke opgave kan dubbel verricht werk voorkomen. Verscheidene onderwerpen zijn echter zóó ruim, dat ook plaats voor andere onderzoekers op de genoemde gebieden overblijft.

Een lijst van de titels der reeds verschenen 207 publicaties besluit deze brochure.

De firma Burgersdijk & Niermans, Templum Salomonis, Nieuwsteeg, Leiden, deelt ons mede, dat zij in een kleine zaal een permanente tentoonstelling van boeken, zoowel moderne als oude, heeft ingericht.

Wij ontvingen:

Verslag over het jaar 1928 van de Vereeniging tot Exploitatie eener proefzuivelboerderij te Hoorn.

Handelingen van het Genootschap ter bevordering van melk-kunde over het jaar 1929, I.

Verslag van de verrichtingen van het Centraal Laboratorium voor de Volksgezondheid over het jaar 1928, waarin o.a.: De oplosbaarheid van ricinusolie in alcohol en petroleum-aether en de invloed daarop van vreemde oliën, door P. A. Meerburg; Handleiding bij het toestel voor de kwantitatieve bepaling van koolmonoxyde in bloed, door P. A. Meerburg en A. van Druten.

Octrooi en Handelsmerk, 3e jaarg., Nov. en Dec. 1929, Jan. 1930. Voeding en Hygiëne, 4e jaarg., No. 24, 1930.

INGEKOMEN VERHANDELINGEN.

Voor het *Chem. Weekblad* ¹⁾:

J. Zernike, Huidige stand van onze kennis der zeldzame aarden. H. R. Kruyt, Problemen der hedendaagsche kolloïdchemie, III, IV en V.

K. Postumes, Iets over reactiesnelheden.

I. M. Kolthoff, Ionenactiviteitsproducten en ionenactiviteits-constanten.

G. H. Visser, Optische dissociatie van twee-atomige moleculen in gassen en dampen.

A. Stheeman, Nieuwe inzichten in de samenstelling en scheikundige eigenschappen van bloedkleurstoffen en daarmede verwante verbindingen.

TER BESPREKING ONTVANGEN BOEKEN.

Beknpte handleidingen, I: Ruimte-verwarming door middel van gas; Propaganda-commissie van de Vereeniging van Gasfabrikanten in Nederland, 1929, 48 blz.

Mededeelingen van den thermotechnischen dienst der „Warmtestichting”, IV: Tabellen voor het bepalen van warmte-verliezen door pijpbekledingen; Deventer, A. E. Kluwer, 37 blz.

P. Wichert, Fortschritte im Städte- und Strassenbau, Band II: Ueber stabilisierende Einflüsse von künstlichen und natürlichen Füllerbeimengungen auf Bitumen; Berlin, Allgem. Industrie-Verlag G. m. b. H., 41 blz.

H. Lüer, Beiträge zur Teerstrassenbauforschung insonderheit Studien über die Mischung von Teer und Asphalt; Berlin, Allgem. Industrie-Verlag G. m. b. H., 1928, 64 blz.

E. Graefe, Asphalt, Kleines Taschenbuch für den praktischen Strassenbauer, 4. Auflage; Berlin, Allgem. Industrie-Verlag G. m. b. H., 1929, 118 blz.

H. Burstin, Untersuchungsmethoden der Erdölindustrie; Berlin, J. Springer, 1930, 300 blz.

R. Hoffmann, Metallstock und Wirtschaftlichkeit; Halle, W. Knapp, 1929, 104 blz.

L. David, Photographisches Praktikum, 6. Auflage; Halle, W. Knapp, 1929, 808 blz.

R. Redmayne, Fuel; London, E. Benn Ltd., 1929, 79 blz.

V. Hottenroth, Die Kunstseide, 2. Aufl., VI. Band.; Leipzig, S. Hirzel, 1930, 500 blz.

¹⁾ Zie ook blz. 63.

- Foot-Prints on the rare metals and unusual ores, Vol. 2, No. 2 1929; Philadelphia, Foote Mineral Co., 77 blz.
 F. Pregl, Die quantitative organische Mikroanalyse, 3. Aufl.; Berlin, J. Springer, 1930, 256 blz.
 P. Heermann, Färberei- und textilchemische Untersuchungen, 5. Aufl.; Berlin, J. Springer, 1929, 435 blz.

CORRESPONDENTIE, ENZ.

Doel van het Chem. Weekblad. Het Chem. Weekblad moet, wil het aan zijn doel beantwoorden, naast de verhandelingen, welke de resultaten weergeven van de speciale onderzoekingen der schrijvers, ook opstellen opnemen, die een overzicht geven van uitkomsten op bepaalde gebieden der chemie verkregen.

In die richting is dit jaar een begin gemaakt met de reeks verhandelingen, vermoedelijk een 7-tal, die Prof. Kruyt over problemen der kolloïdchemie geeft. Ook het opstel van Dr. Bladergroen behoort hiertoe. Prof. van Nieuwenburg heeft een 5-tal artikels toegezegd over „alkalimetrische titraties, indicatoren en titratiefouten”. In voorbereiding zijn bij eenige schrijvers verhandelingen over nieuwe uitkomsten der physica in haar betrekking tot de chemie. Op deze wijze hopen wij vooral die chemici, die reeds lang geleden Universiteit of Hoogeschool verlieten, in aanraking te brengen met hetgeen in de moderne chemie vooral de aandacht trekt. *Medewerkers worden bij deze opgeroepen!*

* *

Linnen stempelbanden voor Chem. Weekblad en Recueil 1929 zullen spoedig verkrijgbaar worden gesteld.

* *

Men vraagt *literatuur* over de volgende onderwerpen:

1. L'emploi de l'acide nitrique comme dépolarisateur dans les éléments primaires.
2. Les relations thermodynamiques entre les différentes phases de réduction de l'acide nitrique.
3. Les potentiels d'oxydation de l'acide nitrique.
4. Des méthodes de micro-analyse des gaz.: NO₂, NO, N₂O, N₂, H₂, NH₃.

* *

Ontvangen brochures: ¹⁾

Et bidrag til bedömmelsen av fiskeskjött som fuldvaerdig protein-föde, door J. Holmsen.
 Litt om brukbarheten av Windisch' sukkertabeller ved saft-analyser, door A. Flood.
 Om bestemmelse af "organisk stof" ved omsaetningsforsög med mord, door K. A. Bondorff og H. R. Christensen.
 Elektrisk metalsmeltning, door J. Bull.
 Sul significato biologico degli alcaloidi nelle piante, door G. Ciamician e C. Ravenna.
 Universiteitsgids 1906/1907 enz. t/m. 1915/1916.
 Photographic paper, Departm. of Commerce, Bureau of Standards.
 Sheet steel, Departm. of Commerce, Bureau of Standards.
 Brass pipe nipples, Departm. of Commerce, Bureau of Standards.
 Speciale prijscourant, Jan./Febr. 1930 van de N.V. Polak & Schwarz' Essencefabrieken te Zaandam.
 Welded chain, Department of Commerce, Bureau of Standards.
 Weights per U. S. gallon and weights per cubic foot of sugar solutions, Department of Commerce, Bureau of Standards.
 Composition blackboard, 2nd. ed., Department of Commerce, Bureau of Standards.
 Floor sweeps, Department of Commerce, Bureau of Standards.
 Standard samples issued or in preparation, Department of Commerce, Bureau of Standards.
 H. L. Campbell, Baking practice for oil-sand cores.
 Schoennijverheid, 1928, van de statistiek van voortbrenging en verbruik van het Centraal Bureau voor de Statistiek.
 Publications of the Engineering Experiment Station of the University of Illinois.
 Onderzoekingen over het fermentatieproces bij tabak, door L. R. van Dillen.
 Health, diseases, drugs, and sanitation, list of Government publications, Washington D. C.
 De trouwe stoker uwer centrale verwarming, van N.V. v/h Wolter & Dros, Amersfoort.
 Livres illustrés, 19e et 20e siècles, van A. J. van Huffel's Anti-quariaat, Utrecht.
 De structuur van glucose, fructose en saccharose, door F. Goudriaan.
 Riet en Biet, 4e jaarg., Mei 1929.

¹⁾ Ter beschikking van belangstellenden (die de ontvangen brochures behouden).

- Bulletin des matières grasses de l'Institut Colonial de Marseille, No. 6, 1927.
 Bibliographie des sciences et de l'industrie. Paris, Dunod, 27e année, Nov. 1929.
 Giornale di bibliografia tecnica internazionale, anno V, N. 7-8-9, 1929.

* *

Niet-leden der Nederl. Chem. Vereeniging. Gaarne ontvangen wij gegevens voor het samenstellen eener lijst van chemici-niet-leden.

Men trachte echter ook de opgespoorde niet-leden als lid voor te dragen.

* *

Recensies. Het is niet alleen van belang voor de schrijvers en uitgevers, maar ook vooral voor de lezers van dit Weekblad, dat de bespreking van recensie-exemplaren spoedig plaats vindt. Vandaar de nieuwe bepaling, dat zij, die een boek niet binnen drie maanden na ontvangst bespreken, tot aan de inzending van de recensie niet in aanmerking komen voor de toezending van nieuwe boeken.

INGEZONDEN.

Gevoeligheid van proefdieren voor groenten.

Naar aanleiding van de mededeeling van Dr. van Raalte zij opgemerkt, dat het bij de fokkers welbekend is, dat, wanneer men ratten en muizen met groenvoer of beetwortelen enz. tracht te voederen, zeer spoedig sterfte kan optreden. Hiermede is waarschijnlijk ook de schijngiftigheid der snijboonen verklaard.

Utrecht, 20 Jan. 1930.

K. SCHERINGA.

Naschrift: Het is heel goed mogelijk, dat het bij de fokkers bekend is, dat men ratten en muizen niet met „groenvoer of beetwortelen enz.” in het leven kan houden.

Hoe de Heer Scheringa dit eene „verklaring” van de „schijn-giftigheid” van snijboonen kan noemen, is mij niet duidelijk.

Die wetenschap van de fokkers verklaart niets en van „schijn-giftigheid” van snijboonen voor ratten en muizen is geen sprake. Snijboonen zijn voor die dieren positief giftig, zooals uit den dood van de proefdieren na 2 à 5 dagen blijkt ¹⁾.

Zooals ik reeds heb medegedeeld, is een onderzoek in gang naar de mogelijkheid een aantal dieren te gebruiken als proef-dieren voor verschillende plantaardige voedingsmiddelen.

A. VAN RAALTE.

VRAAG EN AANBOD.

De opneming in deze rubriek geschiedt gratis.

Bij elk antwoord dient echter porto voor doorzending aan aanbieder of aanvrager te worden ingesloten. Correspondentie over elk tijdschrift, boek, enz. op een afzonderlijk stukje papier te plaatsen en te richten tot den hoofdredacteur.

De Redactie belast zich slechts met de doorzending van de naar aanleiding van deze rubriek binnenkomende brieven. Zij verstrekt geen inlichtingen en noemt de namen van aanbieders of afzenders niet.

Ter overneming gevraagd:

- Chem. Weekblad, jaarg. 1-24.
 Chem. Weekblad, jaarg. 1-8, 14, 23-24.
 Rec. trav. chim., jaarg. 1-46, ook losse deelen.
 Rec. trav. chim. 1924.

Ter overneming aangeboden:

- Chem. Weekblad 1927, 1928, 1929.
 Chem. Weekblad, jaarg. 13, 14 (nr. 26 ontbreekt), 18-26.
 Chem. Abstracts 1922-1929.
 Ind. Eng. Chem. 1921-1928.

De hoofdredacteur (redacteur-administrateur) zal gaarne ontvangen: jaargangen en afleveringen van het Recueil, op 't bezit waarvan men niet meer prijs stelt.

Men wordt dringend verzocht, bericht te zenden, zodra de plaatsing in deze rubriek door een ontvangen aanbieding niet meer noodig is.

¹⁾ Uit het verslag lijkt mij meer waarschijnlijk, dat hier een hongerdood door gebrek aan doelmatig voedsel is opgetreden. Sch.