

CHEMISCH WEEKBLAD

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

Hoofdredacteur: Dr. W. P. JORISSEN, Leiden, Zoeterwoudsche Singel 15, telefoon 648
(part. adres: Hooge Rijndijk 11, 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. M. Bijvoet, Berekening van gas-evenwichten uit spectroscopische gegevens (Over de berekening van entropie-constanten, I). — Dr. L. E. den Dooren de Jong, Een onjuist standpunt. — Verslag van de 67^{ste} Algemeene Vergadering der Nederlandsche Chemische Vereeniging. — Boek-aankondigingen. — Chemische Kringen. — Personalie, enz. — Ter bespreking ontvangen boeken. — Correspondentie, enz. — Vraag en aanbod.

MEDEDEELINGEN VAN HET ALGEMEEN BESTUUR DER NEDERLANDSCHE CHEMISCHE VEREENIGING.

Candidaat-lid:

F. C. M. Jansen, chem. doct., Amsterdam (Z.), Krammerstraat 11, scheik. b. d. Keuringsdienst v. Waren te Amsterdam; voorgesteld door Ir. J. Straub en Dr. A. van Raalte, beiden te Amsterdam.

Candidaat-buitengewoon lid:

P. R. A. Maltha, chem. techn. stud., Rotterdam, Hoogstraat 387; voorgesteld door Dr. Ir. W. D. Cohen te Voorburg en Ir. L. J. N. van der Hulst te Haarlem.

Adresveranderingen:

Dr. Joh. Booy, Leiden, Schelpenkade 38.
Ir. A. Slingervoet-Ramondt, den Helder, Laan 43, tel. 464, post-giro: 52728.
F. L. W. van Rosmalen, chem. cand., Leiden, Boommarkt 2.
Ir. A. M. van Deventer, Leiden, Lammenschansweg 35 (tegenover de halte der blauwe tram „Tuinstadwijk“).
Mej. Dr. Ir. H. J. de Wijs, Voorburg, Agrippinastraat 10, dir. Eng. Stoomwasscherij.
Ir. O. H. Schlüter, Bern (Zwitserland), Muldenstrasse 15.

Adresverbeteringen:

Ir. E. S. Levison, Batavia (N.O.I.), Soekaboemiweg 13.
J. J. Hauer, Bosboom Toussaintstraat 9, Heemstede.

Plaats steeds aan het hoofd van uw brieven en handschriften uw volledig adres.

Het Algemeen Bestuur der Nederlandsche Chemische Vereeniging is met ingang van 1 Januari j.l. als volgt samengesteld:

Prof. Dr. P. E. Verkade, Rotterdam, Voorzitter.
Dr. A. D. Donk, Haarlem, secretaris-penningmeester.
Dr. J. Smit, Amsterdam, onder-voorzitter.
Dr. S. S. Cohen, Rotterdam.
Th. H. Bernsen, Breda.
C. G. Baert, ap., 's-Gravenhage.
Dr. A. W. K. de Jong, Wassenaar.
Ir. J. Straub, Santpoort.

Mocht een der leden of donateurs het Chemisch Jaarboekje, Deel II, nog niet hebben ontvangen, dan wordt verzocht hiervan mededeeling te doen, opdat de toezending alsnog kan geschieden.

Declaraties over 1930 worden door den Penningmeester liefst zoo spoedig mogelijk, maar uiterlijk 1 Februari a.s., ingewacht. Voor spoedige voldoening zal gaarne worden zorggedragen.

Aangeboden en gevraagde betrekkingen.

Aangeboden betrekkingen:

Prof. Dr. L. P. de Bussy te Amsterdam en Prof. Dr. G. van Iterson Jr. te Delft, die zich beschikbaar stelden voor het zoeken van kandidaten voor vacatures bij de Proefstations voor de bergcultures op Java, verzochten ons mee te delen, dat er momenteel geen vacatures meer aan die Proefstations bestaan, zoodat eventuele kandidaten nieuwe oproepingen gelieven af te wachten, alvorens zich bij hen aan te melden.

* * *

Groote textielfabriek in Noord-Brabant vraagt een bekwaamen organisator (onderdirecteur). Technische of technologische kennis vereischt. Zie verder de adv. in No. 51.

* * *

Aan het Rijksinstituut voor chemisch, microbiologisch en hydrografisch Visscherijonderzoek te Den Helder is de betrekking van scheikundige te vervullen. Salarisschaal f 2400.— tot f 6000.— (18 jaarlijksche verhoogingen van f 200.—). De mogelijkheid bestaat tot het toekennen van een hooger aanvangssalaris.

* * *

Bij Rijkslaboratorium is vacant de positie van hoofdassistent, aanvangssalaris f 2800.—. Uitsluitend gediplomeerden met ervaring komen in aanmerking; voorkeur genieten zij, die studie maakten van biochemie. Zie verder de adv. in No. 1.

* * *

Gevraagde betrekkingen:

89. *Doctor in de scheikunde*, 25 jaar, met kennis bacteriologie, zoekt werkring in binnen- of buitenland.

90. *Chem. doct.*, oud 22 jaar, met kennis van bacteriologie en levensmiddelenleer, zoekt werkring in binnen- of buitenland.

91. *Scheikundig ingenieur*, met langdurige laboratorium- en fabriekspraktijk, sinds eenige jaren directeur, wenscht van werkring te veranderen; financiële deelneming niet uitgesloten.

92. *Dr. ing.* (Delft) met langdurige fabriekspraktijk stelt zich beschikbaar voor het geven van adviezen en het verrichten van researchwerk.

93. *Scheik. ing.*, diploma Delft, oud 24 jaar, met eenige practijk, zoekt werkring in binnen- of buitenland. Prima referenties.

94. *Dr. scheikunde* (organicus), 39 jaar, met 10-jarige practijk als leider van een fabriekslaboratorium, wenscht van werkring te veranderen.

95. *Scheik. ing.*, diploma Delft 1924, met langdurige fabriekspraktijk als bedrijfsleider, zoekt verandering van positie. Prima referenties beschikbaar.

96. *Scheikundig ingenieur* 1^{ste} kracht met uitgebreide belangrijke relaties, einde Januari 1931 met neutrale opdracht naar Java vertrekkend, wenscht den hem aldaar nog veel disponibel blijvenden tijd door speciale opdrachten van chemische of andere bedrijven of firma's loonend productief te maken. Aanbiedingen worden gaarne ten spoedigste ingewacht franco onder motto „Java“ aan het Secretariaat, Verspronckweg 100, Haarlem.

Men wordt verzocht kennis te geven, indien opneming niet meer noodig is.

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

536.77 : 541.122.4 : 535.33
BEREKENING VAN GASEVENWICHTEN
UIT SPECTROSCOPISCHE GEGEVENS.

(Over de berekening van entropie-constanten I)¹⁾

door

J. M. BIJVOET.

„Het begin van wat de meest juiste en vruchtbare bron van kennis der chemische evenwichten belooft te zullen worden”.

Langmuir, Chem. Weekblad, vorigen jaargang, blz. 324.

Inleiding.

De thermodynamica leert de *verschuiving* van een gasevenwicht met de temperatuur berekenen, wanneer de reactiewarmte bekend is:

$$\frac{d \ln K_p}{dT} = - \frac{Q_p}{RT^2} \dots \dots (I)$$

Zij behoeft dus één *experimentele bepaling* van het evenwicht, waarna dit bij andere omstandigheden is te berekenen²⁾. Van groot gewicht is nu, dat men gedurende de laatste tien jaren de ligging van gasevenwichten langs statistischen weg heeft leeren berekenen, *zonder gebruik te maken van eenige directe bepaling* daarvan. Hierbij is, naast de reactiewarmte, de kennis benodigd van grootheden, welke men voor verschillende gassen in de laatste jaren uit de bandspectra heeft leeren kennen, t.w. de traagheidsmomenten en het symmetriegetal der moleculen en het z.g. quantumgewicht van hun grondtoestand. Aan de laatste grootheid was door de nieuwste ontwikkeling der quantentheorie weer een factor toegevoegd (de „spin” der kernen), welks invloed op gasevenwichten nu, dank zij recente theoretische onderzoekingen³⁾, wordt gekend; men is thans, zooals uit de toepassingen blijkt, in een stadium gekomen, waarvan Eucken⁴⁾ zegt: „Das Problem der absoluten Berechnung homogener Gasgleichgewichte darf hiermit wohl als definitiv gelöst angesehen werden”.

Wij geven de berekeningen alleen voor temperaturen zóó hoog, dat de rotatie der moleculen vol ontwikkeld en zóó laag, dat de invloed van de oscillatie der atomen in het molecule en van het optreden van „aangeslagen” toestanden te verwaarlozen is. Onder de omstandigheden, die praktisch bij gasevenwichten van belang zijn, maakt — op een enkele uitzondering na⁵⁾ — alleen de oscillatie der atomen in het molecule bij hogere temperaturen een kleine correctie noodig.

¹⁾ Het voornemen is, in samenwerking met Drs. H. J. Verweel, als II een overzicht van het warmtetheorema van Nernst te doen volgen.

²⁾ Bedoelde experimentele bepaling leert, wat de verg. voor $\ln K$ betreft, den term, die, uitgaande van (I), als kleurloze integratie constante zich voordoet, welke wij echter onder, bij de directe afleiding van $\ln K$ volgens § 1, in nauw verband zullen vinden met de entropie-constanten der reagerende gassen.

Wij beperken ons overal tot verdunde (ideale) gasmengsels.
³⁾ G. E. Gibson en W. Heitler, Z. Physik 49, 465 (1928).
H. Ludloff, Z. Physik 57, 227 (1929).

⁴⁾ A. Eucken, Physik. Z. 30, 818 (1929).

⁵⁾ Bij NO zullen wij bijv. twee Bohr'sche toestanden tegen komen, die zoo weinig in energie verschillen, dat naast de energierijkste ook de volgende bij gewone temperaturen voorkomt.

[⁶⁾ Deze correctie wordt meest aangebracht — al zou het ook statisch kunnen — langs den thermodynamischen weg, gewezen door verg. (I). Wij kunnen dit zoo aangeven: De ééne evenwichtsligging, welke verg. (I) behoeft om het evenwicht bij elke andere temperatuur te doen vinden en die wij langs statistischen weg hier gaan berekenen, kiezen wij dáár, waar die berekening het eenvoudigst verloopt, d.i. bij een zoodanige temperatuur T_1 , dat de rotatie vol en de oscillatie geheel niet ontwikkeld is. Met behulp van verg. (I) wordt daarna uit deze evenwichtsconstante K_{T_1} die bij hooge temperatuur, K_T , berekend.

Meer direct aansluitend aan het procédé, dat wordt toegepast, is de volgende iets minder scherpe formuleering: Wij berekenen de evenwichtsconstante bij elke temperatuur T statistisch onder verwaarloozing der atoomoscillatie. Deze waarden geven wij aan met $[K_T]$. Om tot de ware K_T te komen, moet hieraan dan de correctie-term $\ln K_T -$

$-\ln [K_T] = - \int_{T_1}^T \frac{Q_{osc.}}{RT^2} dT$ toegevoegd worden, waarin $Q_{osc.}$ het (zeer klein) deel der reactiewarmte aangeeft, dat uit de verandering der oscillatie-energie voortkomt (de ondergrens der integraal ligt bij de temperatuur waar $Q_{osc.}$ merkbaar wordt). $Q_{osc.}$ kan o. a. uit het verloop der soortelijke warmten der reagerende gassen worden afgeleid.

Dat deze weg hetzelfde resultaat geeft als de eerste, zien wij als volgt:

Volgens den *eersten weg* wordt K_T gevonden uit:

$$\ln K_T = \ln K_{T_1} - \int_{T_1}^T \frac{Q}{RT^2} dT$$

Volgens den *tweeden weg* wordt statistisch de evenwichtsligging $[K_T]$ berekend, die bij temperatuursverhooging uit het evenwicht bij T zou ontstaan, indien de oscillatiebeweging achterwege bleef. Deze $[K_T]$ is ook met behulp van verg. (I) te vinden, waarbij te bedenken is, dat de reactiewarmte in dit geval $Q - Q_{osc.}$ zou bedragen; de berekende $[K_T]$ -waarde zal derhalve voldoen aan

$$\ln [K_T] = \ln K_{T_1} - \int_{T_1}^T \frac{Q - Q_{osc.}}{RT^2} dT.$$

Hierbij werd vervolgens opgeteld $-\int_{T_1}^T \frac{Q_{osc.}}{RT^2} dT$,

wat dus voert tot de uitkomst $\ln K_{T_1} - \int_{T_1}^T \frac{Q}{RT^2} dT$, in overeenstemming met de uitdrukking, welke volgens den *eersten weg* voor $\ln K_T$ werd gevonden.]

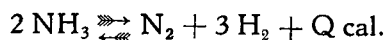
Deze correctie vindt men bij het NH_3 -evenwicht in het hier volgend voorbeeld bij verschillende temperaturen expliciet opgegeven.

Voorbeeld.

De statistische rekenmethode, welke aan deze berekeningen ten grondslag ligt, zullen wij in dit opstel uitvoerig nagaan. Daarvóór willen wij echter aan een uitgeschreven voorbeeld demonstreeren het praktische resultaat, waartoe wij dan zullen komen.

Wij willen bij T_0 (abs.) de evenwichtsconstante K_p berekenen van het ammoniak-evenwicht:

⁶⁾ Tusschen haken zijn eenige gedeelten geplaatst, die, zonder het verband te schaden, kunnen worden overgeslagen, hetgeen bij eerste lezing wellicht aanbeveling verdient.



$$K_p = \frac{p_{\text{N}_2} \cdot p_{\text{H}_2}^3}{p_{\text{NH}_3}^2}$$

Daartoe is noodig te kennen: de reactiewarmte; deze worde bij constanten druk en temperatuur T voorgesteld door $Q_{p,T}$. de moleculairgewichten M der reagerende gasen. de traagheidsmomenten I der moleculen, i.c.

$$I_{\text{N}_2} = 13.8 \cdot 10^{-40},$$

$$I_{\text{H}_2} = 0.463 \cdot 10^{-40} \text{ en } I_{\text{NH}_3} = 2.98 \cdot 10^{-40}$$

(C. G. S. eenheden).

de z.g. symmetriegetallen σ der moleculen (d. z. het aantal standen, door draaiing van het mol. uit elkaar te verkrijgen, welke slechts dáárin verschillen, dat gelijksoortige atomen elkaars plaats ingenomen hebben). Voor N_2 , H_2 en NH_3 bedraagt het symmetriegetal resp. 2, 2 en 3.

het quantumgewicht g van hun normaaltoestand, i. c. voor elk der gasen 1.

Dan zullen wij ter berekening van K_p de volgende, op eerste gezicht wat overbluffende, betrekking leeren kennen:

$$\begin{aligned} \log K_p = & \frac{Q_{p,T} - (2 C_{p\text{NH}_3} - C_{p\text{N}_2} - 3 C_{p\text{H}_2}) T}{2.30 \cdot RT} + \\ & + \frac{C_{p\text{N}_2} + 3 C_{p\text{H}_2} - 2 C_{p\text{NH}_3}}{R} \log T + \\ & + \left[\log \frac{(2\pi)^{3/2} k^{5/2}}{N^{3/2} h^3} + \frac{3}{2} \log M_{\text{N}_2} \right] + \\ & + 3 \left[\text{idem} + \frac{3}{2} \log M_{\text{H}_2} \right] - \\ & - 2 \left[\text{idem} + \frac{3}{2} \log M_{\text{NH}_3} \right] + \\ & + \left\{ \log \frac{8\pi^2 k}{h^2 \sigma_{\text{N}_2}} + \log I_{\text{N}_2} \right\} + \\ & + 3 \left\{ \log \frac{8\pi^2 k}{h^2 \sigma_{\text{H}_2}} + \log I_{\text{H}_2} \right\} - \\ & - 2 \left\{ \frac{3}{2} \log \frac{8\pi^2 k}{h^2 \sigma_{\text{NH}_3}} + \frac{3}{2} \log I_{\text{NH}_3} \right\} + \\ & + \log g_{\text{N}_2} + 3 \log g_{\text{H}_2} - 2 \log g_{\text{NH}_3} \quad \dots (II) \end{aligned}$$

De (gebruikelijke) beteekenis der hierin voorkomende letters is:

R = gasconstante = 1.986 cal.

k = Boltzmann'sche constante $\left(\frac{\text{gasconstante}}{\text{getal v. Avogadro}} \right)$
 $= 1.371 \cdot 10^{-16}$ (C. G. S. eenheden).

N = getal van Avogadro = $0.6062 \cdot 10^{24}$.

h = Planck'sche quantumconstante = $6.55 \cdot 10^{-27}$.

c_p = de s.w. der reagerende gasen, welke in het gebied onzer berekeningen (zie inleiding) $\frac{7}{2} R$ voor een 2-atomig en $\frac{8}{2} R$ voor een 3-atomig gas bedraagt.

Verder kan men opmerken, dat de teller van den eersten term uit het rechterlid onafhankelijk van T is; zijn experimenteele waarde bedraagt -18660 cal. De factor 2.30 in den noemer van dezen term is ontstaan bij het overgaan van natuurlijke logaritmen op die bij het grondtal 10.

Verg. (II) hebben wij, vóór nog de getalwaarden in te vullen, uitgeschreven in den vorm, dien wij onder zullen afleiden en waarvan men ook direct

den overeenkomstigen vorm ziet bij toepassing op andere gasevenwichten.

Thermodynamisch bezien, hangt de evenwichtsligging af van het energie- en het entropieverschil der stoffen vóór en na de reactie; in verg. (II) kunnen wij even aanwijzen, alvorens dit onder wordt afgeleid, welke entropie-termen men hier vindt:

in den $\log T$ -term het T -afhankelijke deel, waaronder de bijdragen afkomstig van de translatie- en rotatie-beweging der moleculen ⁷⁾.

in de verdere termen de — van p en T onafhankelijke en voor thermodynamische berekeningen niet toegankelijke — entropie-„constanten”. En wel:

in de termen tusschen vierkante haken, het deel der constante, dat, naar wij zullen zien, van de translatiebeweging der moleculen stamt. Dit neemt bij inzetten der getalwaarden den eenvoudigen vorm aan $-1.59 + \frac{3}{2} \log M$ ⁸⁾.

in de termen tusschen accolades, het deel der constante afkomstig van de rotatie beweging. Dit neemt bij inzetten der getalwaarden den vorm aan:

$$\text{Voor 2-atomig gas: } 38.30 + \log \frac{I}{\sigma}$$

$$\text{„ 3 „ „ : } 57.86 + \frac{3}{2} \log I - \log \sigma$$

in de $\log g$ -termen het deel der entropie-constante afkomstig van den electronen-bouw van het molecule.

Wij substitueeren nu in (II) de aangegeven getallen, waarbij wij de verg. nog eenmaal opschrijven in een vorm, waarin voor ieder der gasen (resp. N_2 , H_2 , NH_3) de verschillende stukken der entropie-constante in de genoemde volgorde te zamen zijn geplaatst:

$$\begin{aligned} \log K_p = & - \frac{18660}{4.571 T} + 6 \log T + \\ & + [-1.59 + \frac{3}{2} \log 28 + 38.40 + \log 13.8 \cdot 10^{-40} - \\ & \quad - \log 2 + \log 1] + \\ & + 3 [-1.59 + \frac{3}{2} \log 2 + 38.40 + \log 0.463 \cdot 10^{-40} - \\ & \quad - \log 2 + \log 1] - \\ & - 2 [-1.59 + \frac{2}{3} \log 17 + 57.86 + \\ & \quad + \frac{3}{2} \log 2.98 \cdot 10^{-40} - \log 3 + \log 1] = \\ & = - \frac{4080}{T} + 6 \log T + [-0.88 - 3.336 + 2.165] = \\ & = - \frac{4080}{T} + 6 \log T - 6.96 \quad \dots (III) \end{aligned}$$

Er blijkt een zeer goede overeenstemming tusschen berekende en experimenteele waarden der evenwichtsconstante:

T (abs.)	$\log K_p$			
	experi- menteel	berekende waarde volgens verg. II (atoomoscillatie verwaarloosd)	$-\frac{1}{2.30} \int \frac{Q_{osc.}}{RT^2} dT$ (correctie voor oscillatie)	gecorrigeerde berekende waarde
834	5.34	5.68	-0.29	5.39
973	6.34	6.78	-0.40	6.38
1074	6.90	7.43	-0.49	6.94

⁷⁾ het *spannings*-afhankelijk deel der entropie is, zooals bekend, in $\ln K_p$ ondergebracht.

⁸⁾ hierbij is dan nog opgenomen een term $-\log 1.013 \cdot 10^6$ om in de evenwichtsconstante p in atmosferen i. p. v. in C. G. S. eenheden gemeten te krijgen.

Het practisch doel van onze statistische berekening is dus, zooals uit verg. (III) wordt gezien, den constanten term ⁹⁾ uit de verg. voor de evenwichtsconstante te berekenen, waarbij blijken op te treden: mol. gew., traagheidsmoment, symmetriegetal en quantumgewicht der reagerende moleculen.

Overzicht.

Bekend is het Boltzmann-Gibbs'sche verband tusschen entropie en statistische waarschijnlijkheid, waarbij het entropieverschil tusschen twee toestanden samenhangt met de verhouding hunner statistische waarschijnlijkheid:

$$\eta_1 - \eta_2 = K \ln \frac{W_1}{W_2} \quad \dots \quad (IV)$$

hier stelt dus η de entropie voor, k de Boltzmann-constante ($= \frac{R}{N}$) en W de statistische waarschijnlijkheid, d.i. *het aantal verschillende wijzen, waarop het systeem te realiseren is, lettend op de afzonderlijke coördinaten der moleculen.*

Lichten wij dit toe: Een toestand, waarvan wij de entropie willen nagaan, is „thermodynamisch” bepaald, n.l. doordat wij de hoeveelheid stof, het volume en de temperatuur, of wel de energie, kennen en bovendien weten, dat het systeem zich in evenwicht bevindt. Stellen wij ons nu voor, dat wij de moleculen van ons systeem afzonderlijk konden waarnemen, en in de moleculen de electronen-configuraties en de kernen. Elk moment zou een andere configuratie (micro-toestand) gezien worden, verschillend in individualiteit der samengebonden atomen, in plaats en oriëntatie der moleculen, in hun snelheden van translatie en rotatie, in inwendigen trillings-toestand en electronen-configuratie der moleculen. Door het ontzaglijk aantal moleculen geeft dit in het algemeen voor het systeem bij de beschouwde omstandigheden een ontzaglijk groot aantal mogelijke verschijningsvormen: de thermodynamische („macro”-) toestand omvat vele „micro”-toestanden. Het aantal dezer verschillende configuraties meet de bovengemelde waarschijnlijkheid W van den macro-toestand.

De reagerende stoffen, N_2 en H_2 eenerzijds, NH_3 anderzijds, zijn opgebouwd uit dezelfde bouwstenen (electronen, N en H kernen); het is dus mogelijk het aantal configuraties dier bouwstenen in de groepeerings, behorend resp. tot de stoffen vóór en na de reactie, met elkaar te vergelijken.

⁹⁾ [Het experimenteel verloop van $\log K_p$ kan, over betrekkelijk groote T -gebieden, door allerlei formules worden voorgesteld; reeds de eenvoudige vorm $\log K = \frac{A}{T} + B$ voldoet, zooals Prof. Scheffer herhaaldelijk in het licht stelde, Wanneer men het experimenteel gevonden verloop van $\log K_p$ wil weergeven, kunnen dus, afhankelijk van de keuze der andere termen, allerlei waarden voor den constanten term fungeren, waarop, naar men weet, Scheffer en van Laar herhaaldelijk gewezen hebben. Dit bedenkend zou men zich een oogenblik verward kunnen gevoelen bij de vraag, of dan aan onze berekening van den constanten term veel betekenis toekomt: onze berekening van $\log K_p$ voert — in het gebied, waartoe wij onze statistische berekening beperkten — tot een *theoretischen vorm* voor deze grootte (met een $\log T$ -term, zie verg. (II)) en in dezen, en slechts dezen, vorm zijn de termen toegankelijk voor a priori berekening; met name de constante term, staat dan in direct verband met de som der — statistisch in getalwaarde berekenbare — entropie-constanten $\eta_v^T = 1$ der reagerende gassen].

Geheel de statistische berekening komt er dan op neer, op te zoeken voor welken omzettingsgraad, bij de beschouwde E en V , dit aantal verschijningsvormen maximaal is. Deze samenstelling geeft dan de evenwichtsligging.

In plaats van deze verschillende toestanden van ons systeem direct met elkaar te vergelijken, kunnen wij nog een vasten vergelijkingstoestand ingevoerd denken, waarvoor $W = 1$ en $\eta = 0$ gesteld wordt (zie laatste alinea van deze blz.). Verg. (IV) gaat dan over in:

$$\eta = k \ln W \quad \dots \quad (V)$$

Dit proces is geheel analoog aan wat men doet, wanneer men, om de hoogte van bergen onderling te kunnen vergelijken, een 0-niveau aanneemt, hetgeen voor de hoogte van elken top een „absolute” waarde levert.

Opdat niet telkens het geheele reagerende mengsel in zijn geheel bekeken behoeft te worden, gaan wij W na voor ieder der gassen afzonderlijk en sluiten ons aan, nadat aldus statistisch de waarde voor de entropie van elk der reagerende gassen gevonden is, aan de uit de thermodynamica bekende formulering der evenwichtsconstante.

In W doen zich, zooals wij reeds opmerkten, verschillende factoren gevoelen, welke afzonderlijk worden nagegaan:

1°. de verschillende groepeerings ($W_{\text{transl.}}$) der moleculen in plaats en snelheid wat hun *translatie*-beweging betreft;

2°. idem voor de *rotatie*-beweging van het molecule ($W_{\text{rot.}}$)

3°. idem voor de *trilling* der atomen t. o. v. elkaar. Deze bijdrage gaan wij niet statistisch na, welke vereenvoudiging in de inleiding werd gemotiveerd.

4°. de *groepeerings*-mogelijkheden ($W_{\text{electronen}}$) der electronen.

Dan geldt: $W = W_{\text{transl.}} \cdot W_{\text{rot.}} \cdot W_{\text{electr.}}$ of in verband met (V):

$$\eta = \eta_{\text{transl.}} + \eta_{\text{rot.}} + \eta_{\text{electr.}}$$

een splitsing der entropie, die ook thermodynamisch duidelijk is, daar men in de opgenomen warmte afzonderlijk de hoeveelheden kan beschouwen gebruikt voor verandering van elk der genoemde bewegingen.

Bij een chemische reactie veranderen $W_{\text{transl.}}$, $W_{\text{rot.}}$ en $W_{\text{electr.}}$. De vergelijkingstoestand $W = 1$, dien wij bij overgang tot verg. (V) invoerden, stelt, *wat deze* (bij de reactie veranderende) *factoren betreft*, een toestand van volkomen geordendheid voor ¹⁰⁾. In dezen (gedachten) vergelijkingstoestand echter, mag, wanneer men hem verder ontleedt, nog wel groepeeringsverscheidenheid voorkomen, maar dat is dan eene, welke bij de reactie behouden blijft. Dan toch beïnvloedt ze de *relatieve waarschijnlijkheid* van de systemen vóór en na de reactie niet en dit is het eenige, dat wij willen nagaan. Zoo zou eerst bij radioactieve processen mogelijke ongeordendheid van het innerlijk der kernen niet meer in den grondtoestand opgenomen kunnen worden. Uit zulk een voorbeeld blijkt nog eens duidelijk, dat de „absolute” waarde onzer statistische entropie afhankelijk is van de keuze van den grondtoestand.

¹⁰⁾ Deze toestand zou, volgens het warmtetheorema van Nernst, steeds verwezenlijkt zijn in den gekristalliseerden toestand bij $T = 0$.

Wat de invloed van de kernspin op W betreft, leerde theoretisch onderzoek ³⁾, dat deze onafhankelijk is van de wijze van binding ¹¹⁾ (tenminste onder de omstandigheden, die bij gasevenwichten praktisch van belang zijn); deze veelzijdigheid kan dus in den vergelijkingstoestand worden opgenomen en verder buiten beschouwing blijven. Bij lage temperatuur treedt hierin verandering op.

Ter berekening van $W_{\text{electr.}}$ moet de *spreiding der moleculen over de verschillende Bohrsche toestanden* in rekening gebracht worden, waarbij kennis noodig is van de energiën der toestanden en hunne a priori waarschijnlijkheid, de z.g. quantumgewichten.

Zooals reeds opgemerkt, bevinden in zeer vele gevallen de moleculen zich vrijwel alle in den Bohr'schen toestand van laagste energie. (Het tegenstelde zullen wij bij NO tegenkomen, waar boven 500° twee, weinig in energie verschillende toestanden, ongeveer even talrijk voorkomen). Treedt alleen de grondtoestand op, dan blijft ons dus alleen de vraag naar het *quantumgewicht g van dezen toestand*.

Men heeft goede gronden en bevestigingen ¹²⁾ voor de onderstelling, dat elke geheel bepaalde Bohr'sche toestand van het molecule als groepeeringsmogelijkheid even sterk te tellen is (*elke toestand gelijk statistisch gewicht, $g=1$ te stellen*). Dit maakt onze statistische afrekening met het molecuul-innerlijk eenvoudig. Wel moet daarbij in aanmerking genomen worden, dat dit nog niet altijd hiermede samenvalt, dat voor elke Bohr'sche *energie-waarde $g=1$ te stellen zou zijn*. Voor de chemische statistiek speelt n.l. nog een mogelijke veelvuldigheid van den molecuultoestand een rol, welke zich niet in de energie doet gevoelen ¹³⁾. Deze uit zich bij aanwezigheid van een magnetisch veld; het aantal instel-mogelijkheden hierbij geeft het den energietoestand toe te kennen quantumgewicht. Dit wordt voor een atoom experimenteel bepaald uit de bekende Stern-Gerlach'sche proeven over de splitsing van atoomstralen in een magnetisch veld, of uit de Zeeman-splitsing van spectraallijnen.

Quantumgewichten vindt men voor verschillende gassen in tabel II (blz. 35) getabelleerd. Deze g -factor werd het eerst door Schottky aangegeven ¹⁴⁾.

Uit dit alles blijkt wel, hoe direct het doordringen der statistische berekening tot het molecuul innerlijk steunt op de gegevens van spectraal-analyse en atoomtheorie. Onnoodig dus op te merken, hoe b.v. het oude beeld der molecuulvorming door atomen, die met hun „gevoelige gebiedjes” elkaar doordringen, wezenlijk de grootheden niet bevat, die wij hier $W_{\text{electr.}}$ doen bepalen.

In § 1 wordt de bekende thermodynamische voorwaarde voor evenwicht in herinnering gebracht,

¹¹⁾ [Beschouw b.v. de reactie $2\text{H} \rightleftharpoons \text{H}_2$. De kernspin veroorzaakt voor elk ongebonden H atoom een tweevoudigheid in vormen, dus voor twee atomen een viervoudigheid. Ook voor een H_2 -molecule nu, veroorzaakt de kernspin vier mogelijkheden (drie vormen van het z.g. ortho- één van het para-waterstof). Dit resultaat der golfmechanische berekening kan men zich niet in een klassiek beeld verduidelijken].

¹²⁾ Ook de resultaten der in dit artikel besproken berekeningen — waaronder het J_2 -dissociatie-evenwicht het eerste voorbeeld vormde (Gibson en Heitler l.c.) — zijn onder die bevestigingen te tellen, voor zoover dan de nauwkeurigheid der experimentele toetsing (§ 6) toereikend is.

¹³⁾ In de golfmechanica vindt men bij zulke energiewaarde meerdere (g) eigen-functies.

¹⁴⁾ W. Schottky, Physik. Z. 22, 1 (1921).

waaruit blijkt dat men, om een evenwicht te berekenen, het energie en het entropie-verschil der stoffen voor en na de reactie moet kennen.

In § 2 wordt $W_{\text{transl.}}$ afgeleid. Deze berekening is reeds in 1914 gegeven ¹⁵⁾.

In § 3 $W_{\text{rot.}}$. Ook de rotatie wordt klassiek behandeld, waartoe de temp. in alle praktisch van belang zijnde gevallen, zooals reeds werd opgemerkt, voldoende hoog is. ¹⁶⁾ De berekening van $W_{\text{rot.}}$ ¹⁷⁾ dateert van 1920.

In § 4 worden de berekeningen van §§ 2 en 3 herhaald, met behulp der Gibbs'sche uitdrukking voor de vrije-energiefunctie, welke berekening iets sierlijker verloopt dan die der entropie.

In § 5 worden de uitkomsten voor $W_{\text{electr.}}$ gegeven.

In § 6 worden toetsingen besproken van de behandelde entropie-berekening. Dit is mogelijk door deze berekende waarden te benutten voor de voorspelling van gasevenwichten en deze te toetsen aan wat experimenteel wordt gevonden. Deze berekening van evenwichten, zonder gebruik te maken van eenige directe meting, waarvan reeds in den aanvang een voorbeeld werd gegeven, was tevens het doel, dat wij ons gesteld hadden.

De uitkomsten van tabel III, blz. 36, laten geen twijfel over de betrouwbaarheid der methode.

Ook kan men onderzoeken, of de berekende waarde voor de entropie van het gas in overeenstemming is met de waarde $\eta=0$ voor het kristallisaat bij $T'=0$ (hypothese van Nernst), wat het meest direct geschiedt (o.a. nieuwe nauwkeurige Amerikaansche metingen) door experimentele bepaling der warmtehoeveelheden, opgenomen bij omkeerbaren overgang tusschen beide toestanden. Daar de theoretische onzekerheden bij zeer lage, doch bereikbare, temperaturen echter veel grooter zijn dan die voor onze gassen bij de door ons gekozen omstandigheden, kunnen wij dergelijk verband eer gebruiken als toets voor genoemd warmte-theorema dan voor de onderhavige berekeningen. Wij stellen ons dan ook voor hierop eerst later, in een aansluitend artikel over het theorema van Nernst, terug te komen.

§ 1. Thermodynamische grondgrootheden, die in de evenwichtsconstante optreden.

De thermodynamische voorwaarde voor evenwicht, n.l. dat bij kleine omzetting bij constant vol. en temp. een arbeid nul wordt verkregen, kan, zooals bekend, met behulp der thermodynamische potentialen worden geformuleerd en geeft in ons voorbeeld

$$\mu_{\text{N}_2} + 3 \mu_{\text{H}_2} - 2 \mu_{\text{NH}_3} = 0.$$

Dergelijke sommen over de reageerende stoffen,

¹⁵⁾ O. Stern, Ann. Physik 44, 497 (1914).

¹⁶⁾ De berekening geschiedt klassiek in zooverre als de continue fasen-uitgebreidheid wordt berekend, behoorend bij de aequipartitie-waarde der rotatie-energie; beter ware de omschrijving *quasi-klassiek*, omdat het quantums element ten slotte wordt ingevoerd, bij de reductie der uitgebreidheid tot een eindig aantal fasen hokjes. Giauque (J. Am. Chem. Soc. 51, 2300 (1929)) vergelijkt de uitkomsten van quantums en klassieke berekening der rotatie-entropie bij zuurstof voor 90.13 en 298.1° abs: de verschillen zijn slechts groot resp. 0.02 en 0.00 bij totaal entropie-waarden van resp. 40.68 en 49.03 ($\frac{\text{cal.}}{\text{graad}}$ per mol.)

¹⁷⁾ P. Ehrenfest en V. Trkal, Verslag Akad. Wetenschappen Amsterdam 28, 906 (1920). Hier wordt ook reeds de statistische berekening van gasevenwichten doorgevoerd.

met inachtneming van het aantal mol., dat aan de reactie deelneemt, zullen wij met een $\sum$ teken aangeven, zoodat wij bovenstaande verg. dan schrijven:

$$\sum \mu = 0 \quad (1.1)$$

Voor een enkelvoudige stof geldt

$$\mu = \varepsilon - T\eta + pv \quad (1.2)$$

waarin ε , η en v de energie, entropie en het volume per grammol. voorstellen. Waar niet anders vermeld, worden in het onderstaande steeds moleculaire hoeveelheden beschouwd.

Voor een ideaal gas willen wij hierin de volumeafhankelijkheid aangeven, met het oog op de formuleering van evenwichtsconstanten. Alleen η hangt in dit geval van v af en wel bevat zij de term $R \ln v$ (immers bij isotherme volume vergrooing geldt: $d\eta = \frac{dQ}{T} = \frac{p dv}{T} = R \frac{dv}{v}$). Wij kunnen dus

zetten $\eta = \eta_0 + R \ln v$ (waarin η_0 — blijkens deze formule — η_0 desgewenscht omschreven kan worden als de moleculaire entropie van het gas (bij de beschouwde temp.) bij $v=1$, indien het gas zich tot dit volume ideaal blijft gedragen). Substitueeren we in de uitdrukking voor μ bovendien $v = \frac{1}{c}$ (c = concentratie = aantal grammol. per volume-eenheid), dan verkrijgen wij:

$$\mu = \varepsilon - T\eta_0 + RT \ln c + pv \quad (1.3)$$

In een ideaal gasmengsel (geen onderlinge beïnvloeding der gassen, additiviteit hunner eigenschappen) is de thermodynamische potentiaal van een component gelijk aan die, welke dit gas zou hebben, indien het onder zelfde omstandigheden (T , c), alléén aanwezig was. De uitdrukking (1.3) geldt dus ook voor dit geval, waarin ε , η_0 , c en p de bij dien component behorende partiele grootheden voorstellen. Gesubstitueerd in (1.1):

$$\sum (\varepsilon - T\eta_0 + RT \ln c + pv) = 0.$$

$$RT \sum \ln c = - \sum (\varepsilon + pv) + T \sum \eta_0.$$

$$\ln K_c = \frac{Q_p}{RT} + \frac{1}{R} \sum \eta_0.$$

Uit deze vergelijking blijkt nog eens duidelijk, dat in de evenwichtsconstante de entropie een even groote rol speelt als de energie, reden waarom wij haar berekening in dit artikel bespreken.

Willen wij op deze wijze een uitdrukking voor $\ln K_p$ i. p. v. $\ln K_c$ afleiden, dan substitueeren wij in verg. (1.3) $c = \frac{p}{RT}$ en volgen dan weer de juist beschreven weg. De voorwaarde $\sum \mu = 0$ wordt dan:

$$\sum (\varepsilon - T\eta_0 + RT \ln p - RT \ln RT - RT \ln R + pv) = 0.$$

$$\ln K_p = \frac{Q_p}{RT} + \sum \ln T + \frac{1}{R} \sum (\eta_0 + R \ln R) \quad (1.4)$$

§ 2. Berekening der translatie-entropie.

Bij de statistische berekening van de translatie-entropie, waartoe wij nu overgaan, zullen wij gelegenheid hebben ons met de statistische rekenwijze vertrouwd te maken.¹⁸⁾

¹⁸⁾ Voor de grondslagen der statistische berekening, zie o.a. H. A. Lorentz, *Lessen over theoretische Natuurkunde: Entropie en Waarschijnlijkheid*; J. W. Gibbs, *Elementary principles in*

A. *Configuraties in plaats*. Bij een ideaal gas vonden wij thermodynamisch in de entropie de volume-term $R \ln v$. Leiden wij deze thans statistisch af: De term staat klaarblijkelijk in verband met de ruimteverspreiding der moleculen. Elk molecule doorloopt een volume v ; hiermede is het aantal posities, die het mol. kan innemen evenredig. Elke mogelijke plaats van mol. 1 is te combineren met elke van mol. 2, zoodat bij 2 mol. het aantal mogelijke configuraties de factor v^2 zal bevatten en bij 1 grammol. stof (N deeltjes) W_{plaats} de factor v^N :

$$W = v^N \quad (2.1)$$

Dit geeft in $\eta (= k \ln W)$ een term

$$k \ln v^N = R \ln v \quad (2.2)$$

overeenstemmend met de thermodynamisch gevonden volume afhankelijkheid. Een paar opmerkingen kunnen wij hier aan vastknopen:

Opm. a. [Beschouw ons $N_2-H_2-NH_3$ mengsel met n_{N_2} mol. N_2 , n_{H_2} mol. H_2 en n_{NH_3} mol. NH_3 . In het aantal mogelijke ruimtegroepeerings der mol. zwaartepunten vonden wij den factor $v^{n_{N_2} + n_{H_2} + n_{NH_3}}$. Nog moet in aanmerking genomen worden¹⁹⁾, dat bij de plaats grijpende reacties, i. c. $N_2 + 3 H_2 \rightleftharpoons 2 NH_3$, verwisselingen optreden tusschen de gelijksoortige atomen uit verschillende moleculen. Een verdeling der molecuulpunten kan, lettend op de individualiteit der tot elk molecuulpunt behorende atomen, in het geheel voorkomen op $n_N! n_H!$ manieren¹⁹⁾, immers n deeltjes kunnen op $n!$ manieren onderling van plaats wisselen. Boven — waar wij elk molecule de geheele ruimte lietendoorloopen, hetgeen tot de factor $v^{n_{N_2} + n_{H_2} + n_{NH_3}}$ leidde — telden wij hiervan automatisch reeds en slechts diegene, welke in elkaar kunnen overgaan door verwisseling van gelijksoortige moleculen, zonder verbreking van de bestaande molecuulverbanden.²⁰⁾ Bij één generieke fase bedraagt dit aantal $n_{N_2}! n_{H_2}! n_{NH_3}!$ ²¹⁾. Wij berekenen dus: gezochte aantal specifieke fasen, chemische omwisselingen in aanmerking genomen, = aantal generieke fasen. $n_N! n_H! =$

$$= \frac{v^{n_{N_2} + n_{H_2} + n_{NH_3}}}{n_{N_2}! n_{H_2}! n_{NH_3}!} n_N! n_H! \quad (2.3)$$

Bezien wij deze uitdrukking, wat betreft de aan de oorspronkelijke factor $v^{n_{N_2} + n_{H_2} + n_{NH_3}}$ toegevoegde factoren, dan blijkt:

1°. de factor $n_N! n_H!$ niet van principieel belang; immers het komt er, zooals wij reeds op-

statistical mechanics developed with especial reference to the rational foundation of thermodynamics.

¹⁹⁾ n_N = totaal aantal N-atomen, n_H = totaal aantal H-atomen.

²⁰⁾ Ga toch de telling na voor $n=2$; alle plaatsen van mol. 1 worden dan in de factor v^2 gecombineerd met alle van mol. 2, waarbij dus de groepeerings: één mol. op plaats a en één op plaats b, zoowel geteld wordt bij: eerste mol. in a en tweede in b, als bij: eerste mol. in b en tweede in a. De eerste soort opgave (een verdeling zonder op de individualiteit der deeltjes te letten) bepaalt een z.g. generieke fase, de tweede (op elk der plaatsen een bepaald deeltje) een specifieke.

²¹⁾ [Hierin zit de onderstelling, dat niet verschillende moleculen in fase volkomen overeenstemmen. Bij eindige fasehokjes moet dit onder het oog worden gezien, wanneer het aantal fasen, dat een molecule ter beschikking staat, niet meer groot is t.o.v. het aantal moleculen (zie Schroedinger, *Sitz. Ber. Akad. Berlin* 440 (1925)). Voor gewone gassen is dit („gas-ontaaarding“) geheel en al van uitsluitend theoretisch belang].

merkten, in onze statistische berekening op neer, voor een gegeven systeem (gegeven hoeveelheid stof, dus constante aantallen atomen) de aantallen configuraties bij verschillende omzettingsgraad onderling te vergelijken; i. c. de afhankelijkheid van W van n_{N_2} , n_{H_2} , en n_{NH_3} na te gaan, waarbij het van geen belang is of al dan niet in W steeds een constante factor $n_N! n_H!$ wordt meegesleept. Boven (2.3) verkiezen wij dan de vorm

$$W = \frac{v^{n_{N_2} + n_{H_2} + n_{NH_3}}}{n_{N_2}! n_{H_2}! n_{NH_3}!} \dots (2.4)$$

teneinde in overeenstemming te geraken met de thermodynamische telling van de entropie van verschillende hoeveelheden stof, (η tweemaal zoo groot voor tweemaal grooter hoeveelheid gas bij zelfde druk en temperatuur).

2°. In de uitdrukking voor W van één component (verg. 2.1.) blijkt een factor $\frac{1}{N!}$ overgenomen te moeten worden, om voor het mengsel automatisch tot (2.4) te geraken. De noemer in (2.4) doet het maximum van W bij een bepaalden omzettingsgraad (en niet bij de zuivere begin- of eindstoffen) vinden.]

Verg. (2.1) moet dus worden aangevuld tot

$$W = \frac{v^N}{N!} \dots (2.5)$$

en (2.2) dienovereenkomstig ²²⁾ tot

$$\eta = k [N \ln v - (N \ln N - N)] = R \ln v - R \ln N + R \quad (2.6)$$

Dit resultaat kan men aldus uitdrukken: Men telt voor W het aantal generieke fasen, dat het systeem kan aannemen. Verwijzend naar de nieuwe golfmechanica, waarin niets van een individualiteit der gelijksoortige deeltjes blijft en de golf functie ψ , die daar den toestand van het systeem beschrijft, ongewijzigd moet blijven — afgezien van een factor -1 — bij verwisseling van twee gelijksoortige deeltjes, hadden wij direct dit resultaat kunnen aangaan. Deze dooreenmenging van klassieke en golfmechanische beschouwingswijze, ware echter weinig overtuigend geweest.

Van ons resultaat, dat het aantal generieke fasen in de statistische berekeningen geteld moet worden, zullen wij onder nog gebruik maken bij de berekening der rotatie-configuraties. Laat men toch b.v. bij een O_2 -molecule, bij vastgehouden zwaartepunt, de molecule-as alle mogelijke orientaties doorloopen (ruimte-hoek 4π), dan worden zin en tegengestelde zin bij een bepaalde richting van de as afzonderlijk geteld, welke twee molecuul-fasen alleen hierin verschillen, dat de beide atomen onderling van plaats gewisseld hebben. De hier vereischte reductie geeft de klassieke verklaring ¹⁷⁾ van het optreden van het symmetriegetal $W_{rot.}$.

Opm. b. Wij noemden het aantal posities van een mol. binnen het vol. v. evenredig met v., zonder op de evenredigheidsfactor in te gaan. Volgens klassieke opvatting kan een deeltje oneindig vele plaatsen in een ruimte innemen, daar toch oneindig dicht naburige posities reeds als verschillende te tellen zijn. Hiertegen geeft de quantentheorie, dat onder „bepaalde plaats” een zeer klein maar eindig gebiedje moet worden verstaan. Hier-

²²⁾ Om dit te bewijzen neme men de logarithme van (2.4) en bedenke dat, met alleszins geoorloofde benadering, $\ln N! = N \ln N - N$.

mede wordt het aantal mogelijke plaatsen van één deeltje, en daarmee het aantal ruimtelijke configuraties van ons geheele systeem eindig.

Nog zou hier de grootte van het elementair gebiedje moeten worden opgegeven om nu eenduidig de telling van W bepaald te hebben. Dit kan echter eerst, wanneer ook de molecuul-snelheden beschouwd zijn, waarbij tevens het in de vorige alinea gezegde zal blijken correctie te behoeven.

Deze opmerking had tot doel het optreden der Planck'sche constante h in de uitdrukkingen voor $W_{transl.}$ en $W_{rot.}$ voor te bereiden.

Opm. c. Wij kunnen ons bedienen van een voorstellingswijze, welke in de verdere formuleeringen zeer dienstig zal blijken. Een ruimtelijke configuratie van ons systeem is gegeven door de $3N$ coördinaten $x_1, y_1, z_1, x_2, \dots, x_N, y_N, z_N$ der N molecuulpunten. Wij kunnen nu elke configuratie van het geheele systeem in een $3N$ -dimensionale ruimte voorstellen door één punt met coördinaten $x_1, y_1, z_1, x_2, \dots, z_N$.

Alle mogelijke configuraties van ons systeem (N deeltjes, volume v) nemen in deze mathematische hulpruimte een volume v^N in: m. a. w. deze inhoud meet onze W .

B. Configuraties in snelheid.

Een molecule is in snelheid gegeven door de drie snelheidscomponenten x, y, z . In onze berekeningen passen beter de analoge impuls momenten $p_x (= mx), p_y$ en p_z . De toestand van ons systeem (N moleculen, totaal energie E) wordt, wat de snelheden der mol. betreft, dus geheel beschreven wanneer wij voor alle N deeltjes deze drie grootheden kennen, dus door de $3N$ momenten $p_{x1}, p_{y1}, p_{z1}, p_{x2}, \dots, p_{zN}$. Het gemakkelijkst kunnen wij zulk een configuratie in snelheid weer voorstellen door een punt in een $3N$ -dimensionale ruimte. Er zijn tal van energie-verdeelingen over de N mol. mogelijk, zéér vele in de buurt der bekende Maxwell'sche verdeling, tot extreem afwijkende toe, als die, waarbij alle energie op één mol. opgehoopt is. Het geheel dezer mogelijkheden (ten getale van onze gezochte $W_{snelh.}$) overzien wij het gemakkelijkst in de $3N$ dimensionale momentenruimte: Alle punten dezer ruimte waarin de energie

$$\epsilon = \frac{1}{2} \frac{p_{x1}^2}{m} + \dots + \frac{1}{2} \frac{p_{zN}^2}{m} \dots (2.7)$$

de waarde E heeft, stellen mogelijke configuraties voor. Zij liggen dus op het „oppervlak” met verg.

$$\frac{1}{2} \frac{p_{x1}^2}{m} + \dots + \frac{1}{2} \frac{p_{zN}^2}{m} = E \dots (2.7')$$

d. i. het oppervlak van een $3N$ -dimensionalen bol met straal $\sqrt{2mE}$.

De grootte van dit oppervlak geeft ons — afgezien van het in § 2 Opm. b bedoelde — direct de waarde van W ²³⁾ en dus die van de entropie ($= k \ln W$). Deze grootte willen wij thans nagaan.

Het oppervlak van een n -dimensionalen bol met straal r bedraagt bij benadering: $\frac{(1/\pi)^n}{(n/2)!} r^{n-1}$. In ons

²³⁾ Dat hier over het geheele oppervlak gelijke elementjes even sterk te tellen zijn, vindt men uiteengezet in de in noot 18 genoemde literatuur.

geval is $n = 3N$ en $r = \sqrt{2mE_{\text{transl.}}}$ ²⁴⁾. Derhalve

$$W_{\text{snelh.}} = \frac{(\sqrt{\pi})^{3N}}{\left(\frac{3N}{2}\right)!} (2mE)^{\frac{3N-1}{2}} \quad (2.8)$$

Hierin is $E_{\text{transl.}}$ de equipartitie-waarde van de energie bij $3N$ vrijheidsgraden, zooals bekend bij temp. T groot $3N \cdot \frac{1}{2} kT$. Nemen wij dan van (2.8) de logarithme, bedenkend dat daarin in den factor $3N - 1$ één t. o. v. $3N$ verwaarloosd kan worden²⁵⁾, terwijl voor p groot, $\ln p! = p \ln p - p$:

$$\eta_{\text{snelh.}} = k \ln W = \frac{R}{N} \left[\frac{3N}{2} \ln \pi - \frac{3N}{2} \ln \frac{3N}{2} + \frac{3N}{2} + \frac{3N}{2} \ln (2m \cdot 3N \cdot \frac{1}{2} kT) \right] = \frac{3}{2} R \ln T + \frac{3}{2} R + R \ln (2\pi m k)^{3/2} \quad (2.9)$$

Wij lezen de uit de thermodynamica bekende T -afhankelijkheid af ($d\eta = \frac{c_v dT}{T}$, $\eta = c_v \ln T + C$), vinden echter tevens de thermodynamisch onbepaalde constante, waar het ons in dit opstel om te doen is.

C. De entropie van ruimte en snelheidsverdeling.

Voegen wij verg. (2.5) en (2.9) te samen, dan komt er:

$$\eta_{\text{transl.}} = \eta_{\text{pl.}} + \eta_{\text{snelh.}} = \frac{3}{2} R \ln T + R \ln v + \frac{3}{2} R + R \ln (2\pi m k)^{3/2} - R \ln N + R \quad (2.10)$$

of, hierin substitueerend $N = \frac{R}{k}$ (immers $k = \frac{R}{N}$),

$$\eta_{\text{transl.}} = \frac{3}{2} R \ln T + R \ln v + \frac{5}{2} R - R \ln R + R \ln (2\pi m)^{3/2} k^{3/2} \quad (2.11)$$

D. Grootte der fasen-hokjes.

$W_{\text{transl.}} = W_{\text{plaats.}} \cdot W_{\text{snelh.}}$ meet voor het systeem (gegeven E en v) alle mogelijke configuraties in plaats en snelheid der moleculen. Op den evenredigheidsfactor werd in opm. 2b gedoeld bij opwerping van het idee van eindige ruimte-hokjes. De (gedachte) plaatsbepaling van een molecule zijn echter geen nauwkeurigheidsgrenzen gesteld; naarmate echter een plaatscoördinaat nauwkeuriger bepaald wordt, treedt een groter principieele onbepaaldheid op in de nauwkeurigheid waarmede gelijktijdig de bijbehorende snelheidscoördinaat bepaald kan worden, en vice versa. Zie hiervoor Langmuir l.c. pag. 322. Er is hier dus niet sprake van een eindig stapje Δx , waarbinnen de plaatscoördinaat niet als verschillend kan worden waargenomen, maar van een eindig gebiedje $\Delta x \Delta p_x$; dit nu — niet constant in vorm (de grootte van Δx of Δp_x is naar believen te verkleinen, b.v. zéér nauwkeurige plaatsbepaling met behulp van straling van zéér korte golflengte) — is van bepaalde grootte; en wel geeft de Planck'sche constante h deze grootte. Tot dit quantiseeren juist der plaats-momenten ruimte (z.g. „phase”-ruimte), was men reeds lang gevoerd door de dimensie

²⁴⁾ In het snijpunt toch met b.v. de eerste coördinaat-as geldt (alle p 's nul, uitgenomen p_{x1}): $\frac{1}{2} \frac{p_{x1}^2}{m} = E$, of: afgesneden assenstuk $= \sqrt{2mE}$.

²⁵⁾ Wij merken dus op dat in W , wanneer het om de logarithme te doen is, verwaarloozing mag worden aangebracht van factoren, niet verheven tot een macht van de grootte-orde van N . Dit benutten wij in § 4.

van Planck's constante, welke grootte men hier natuurlijk verwachtte een rol te spelen; h heeft nl. de dimensie lengte $\times$ hoeveelheid van beweging. Geheel duidelijk is de rol van deze quantum-constante voor de translatie-beweging pas geworden in de nieuwe golfmechanica en wel door de vaagheidsrelaties van Heisenberg, waarop wij zoo juist doelden.

Bij één vrijheidsgraad vinden wij dus het aantal configuraties door het betreffend $x-p_x$ gebied te deelen door h . Voor ons systeem van $3N$ vrijheidsgraden zal de fasen-uitgebreidheid $W_{\text{transl.}}$ door h^{3N} gedeeld moeten worden, om het aantal onderscheidbare verschijningsvormen van het systeem te vinden. Voor $\eta_{\text{transl.}}$ beduidt dit de toevoeging van een term: $k \ln h^{-3N} = R \ln h^{-3}$. Verg. (2.11) gaat daardoor over in:

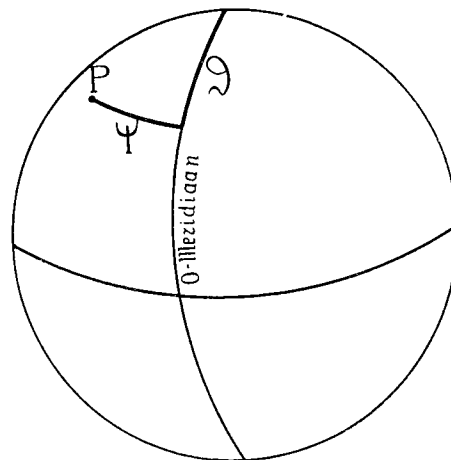
$$\eta_{\text{transl.}} = \frac{3}{2} R \ln T + R \ln v + \frac{5}{2} R - R \ln R + R \ln \frac{(2\pi m)^{3/2} k^{3/2}}{h^3} \quad (2.12)$$

In den laatsten term vindt men de vorm in vierkante haken uit verg. (I) terug; de bijdrage der translatie tot de grootte η_0 uit verg. (1.4), de concentratieterm-vrije entropie, wordt dus door (2.12) bij weglating van den $R \ln v$ -term gegeven.

Wij zien uit (2.12), dat bij bepaalde temperatuur het aantal mogelijke configuraties in translatiesnelheid groter is, naarmate het molecule zwaarder is. Dit komt dus, doordat de quantentheorie bepaalde grootte toekent aan de (volume-) momenten-stapjes, terwijl een zwaarder molecuul gemiddeld een grootter moment toekomt; dit laatste is direct af te leiden uit de equipartitie der energie. Groote massa gaat dus samen met grootter aantal realiseeringsmogelijkheden.

§ 3. Berekening der rotatie-entropie.

Deze berekening is in weg en uitkomst volkomen analoog aan de in § 2 voor de translatiebeweging



behandelde. De configuraties, die wij hier hebben te tellen, onderscheiden zich door verschillende orientaties en verschillende draaisnelheden der moleculen.

Om de orientering van een twee-atomig molecule te bepalen zijn twee coördinaten noodig, welke de asrichting vastleggen. We kiezen hiervoor (zie fig.) op den eenheidsbol den poolsafstand ϑ en de lengte ψ van den breedtecirkel, geteld vanaf een gekozen 0-meridiaan.

De rotatie-snelheid (om de lengte-as van het molecule heeft geen rotatie plaats) is hier bepaald door de snelheden $\dot{\vartheta}$ en $\dot{\psi}$ waarmee deze coördinaten veranderen. Wij kiezen weer liever de hiermede direct samenhangende momenten, $p_{\dot{\vartheta}} = I \cdot \dot{\vartheta}$ en $p_{\dot{\psi}} = I \cdot \dot{\psi}$, waarin I het traagheidsmoment van het molecule voorstelt.

Het oriënteringsgebied, dat de mol. as ter beschikking staat, bedraagt 4π , het oppervlak van onzen eenheidsbol. (Bij een meer-atomig, niet gestrekt molecule, moet dan bovendien de richting van een tweede lijn vastgelegd worden, hetgeen een factor 2π aan de uitgebreidheid in oriëntering toevoegt). Bij het doorlopen van dit gebied kan het molecule eenige malen standen innemen, die slechts daarin verschillen dat gelijksoortige atomen elkaars plaats hebben ingenomen (bij mol. A_2 heeft dit twee maal plaats, bij mol. AB éénmaal, bij A_3 in gelijkzijdigedriehoekvorm zesmaal, enz.). Dit aantal, samenhangend met de symmetrie van het molecule noemt men het symmetriegetal σ . Tabel II (pg. 35) geeft in kolom 2 σ voor eenige moleculen op. Het „generieke” oriënteringsgebied (zie § 2 A Opm. a) van één 2-atomig molecule is dus evenredig met $\frac{4\pi}{\sigma}$; en voor N mol. — waarbij alle standen der verschillende moleculen in alle mogelijke verscheidenheid gecombineerd worden — met $\left(\frac{4\pi}{\sigma}\right)^N$.

De rotatie-snelheid van ons 2-atomig mol. is bepaald door de 2 momenten $p_{\dot{\vartheta}}$ en $p_{\dot{\psi}}$, die van onze N mol. door de 2 N momenten $p_{\dot{\vartheta}_1}, p_{\dot{\vartheta}_2}, p_{\dot{\vartheta}_3} \dots p_{\dot{\vartheta}_N}$; de toestand van ons systeem is, wat de rotatie-momenten der moleculen betreft, weer voor te stellen door één punt in een veel (hier 2 N -) dimensionale ruimte; deze voorstelling is weer dienstig om eenvoudig te overzien alle configuraties, thans in rotatie-snelheid, die het systeem bij totaal rotatie energie $E_{rot.}$ kan aannemen. Voor al dergelijke punten toch geldt, dat de rotatie energie, welke groot is

$$\frac{1}{2} I \dot{\vartheta}_1^2 + \frac{1}{2} I \dot{\vartheta}_2^2 + \dots + \frac{1}{2} I \dot{\vartheta}_N^2 + \frac{1}{2} I \dot{\psi}_1^2 + \frac{1}{2} I \dot{\psi}_2^2 + \dots + \frac{1}{2} I \dot{\psi}_N^2 =$$

$$= \frac{1}{2} \frac{p_{\dot{\vartheta}_1}^2}{I} + \dots + \frac{1}{2} \frac{p_{\dot{\vartheta}_N}^2}{I} + \frac{1}{2} \frac{p_{\dot{\psi}_1}^2}{I} + \dots + \frac{1}{2} \frac{p_{\dot{\psi}_N}^2}{I},$$

de waarde $E_{rot.}$ moet hebben. In onze 2 N -dimensionale ruimte geeft dus de verg.:

$$\frac{1}{2} \frac{p_{\dot{\vartheta}_1}^2}{I} + \dots + \frac{1}{2} \frac{p_{\dot{\vartheta}_N}^2}{I} + \frac{1}{2} \frac{p_{\dot{\psi}_1}^2}{I} + \dots + \frac{1}{2} \frac{p_{\dot{\psi}_N}^2}{I} = E_{rot.} \quad (3.1)$$

al de gezochte configuraties aan. Dit stelt het oppervlak van een 2 N -dimensionalen bol met straal $\sqrt{2m E_{rot.}}$ voor. De grootte van dit oppervlak geeft de factor in $W_{rot.}$, welke voor het systeem de uitgebreidheid in rotatiesnelheid meet. Zij bedraagt:

$$\frac{(4\pi)^{2N}}{(2N)!} \sqrt{2 I E_{rot.}}^{2N}.$$

Gevoeegd bij de factor $\left(\frac{4\pi}{\sigma}\right)^N$ voor het aantal oriënteringsconfiguraties, komen wij tot

$$W_{rot.} = \left(\frac{4\pi}{\sigma}\right)^N \frac{(2\pi I E_{rot.})^N}{N!}$$

Hierin is $E_{rot.}$, de energie van 2 N vrijheidsgraden, groot $2 N \cdot \frac{1}{2} kT$.

Derhalve:

$$\eta_{rot.} = \ln W_{rot.} =$$

$$= k [N (\ln \frac{4\pi}{\sigma} + \ln 2\pi I N kT) - (N \ln N - N)] =$$

$$= R \ln T + R + R \ln \frac{8\pi^2 I k}{\sigma}.$$

Het aantal fasen-cellen dezer uitgebreidheid $W_{rot.}$ vinden wij door $W_{rot.}$ te deelen door h^{2N} (immers er zijn 2 N coördinaten en bijbehorende momenten). In η geeft dit de term $-R \ln h^2$, zoodat wij ten slotte vinden:

$$\eta_{rot.} = R \ln T + R + R \ln \frac{8\pi^2 I k}{h^2 \sigma} \quad (3.2)$$

De geheel analoge vorm voor niet gestrekte moleculen (3 vrijheidsgraden van rotatie) luidt:

$$\eta_{rot.} = \frac{3}{2} R \ln T + \frac{3}{2} R + R \ln \frac{4\pi \cdot 2\pi}{\sigma} \left(\frac{2\pi I k}{h^2} \right)^{3/2} \quad (3.3),$$

waarin $\bar{I}$ volgens $\bar{I} = \sqrt[3]{I_1 I_2 I_3}$ een gemiddelde der drie hoofdraagheidsmomenten aangeeft.²⁶⁾

De traagheidsmomenten van eenige gassen, de meeste uit het bandenspectrum bepaald, vindt men opgegeven in kolom 3 van tabel II.

De waarde van $\eta_{transl. + rot.}$ en haar substitutie in de verg. voor de evenwichtsconstante. De uitdrukkingen (3.2) of (3.3) en (2.12) te zamen genomen, geven, behoudens een term $\ln g$ welke in § 5 wordt afgeleid, de uitdrukking voor η welke in het door ons beschouwde gebied geldt. Men verkrijgt

$$\eta = c_v \ln T + R \ln v + C_p - R \ln R + R \cdot i \quad (3.4)$$

of ook $\eta = C_p \ln T - R \ln p + C_p + R \cdot i$, waarin

$$i = \ln \frac{(2\pi m)^{3/2} k^{3/2}}{h^3} + \left\{ \begin{array}{l} 0 \text{ voor 1-atomige gassen} \\ \ln \frac{4\pi}{\sigma} \cdot \frac{2\pi I k}{h^2} \text{ voor gassen met} \\ \ln \frac{8\pi^2}{\sigma} \left(\frac{2\pi I k}{h^2} \right)^{3/2} \text{ gestrekte} \\ \text{moleculen} \\ \ln \frac{8\pi^2}{\sigma} \left(\frac{2\pi I k}{h^2} \right)^{3/2} \text{ voor gassen met} \\ \text{niet-gestrekte} \\ \text{moleculen} \end{array} \right\} \quad (3.5)$$

Hier staat dan, uitgenomen de term $\ln g$, de geheele oplossing van onze opgave, de entropie statistisch te berekenen. De uitdrukking voor η in die voor $\ln K_p$ (verg. 1.4) gesubstitueerd, geeft als resultaat:

$$\ln K_p = \frac{Q - \sum C_p T}{RT} + \frac{\sum C_p}{R} \ln T + \sum i \quad (3.6)$$

waarin i bepaald is door (3.5).

§ 4. [Statische berekening der vrije energie ψ .

Elegantier gaan de berekeningen uit § 2 en § 3,

²⁶⁾ Verg. (2.10) en (3.3), resp. voor $\eta_{transl.}$ en $\eta_{rot.}$ schrijven wij nog even onder elkaar, om den volkomen overeenkomstigen bouw, zoowel van de som als van de afzonderlijke termen, te doen zien:

$$\eta_{transl.} = \frac{3}{2} R \ln T + R \ln v + \frac{3}{2} R + R \ln \frac{(2\pi mk)^{3/2}}{h^3} - (R \ln N - R).$$

$$\eta_{rot.} = \frac{3}{2} R \ln T + R \ln 4\pi \cdot 2\pi + \frac{3}{2} R + R \ln \frac{(2\pi I k)^{3/2}}{h^3} - R \ln \sigma.$$

wanneer i. p. v. de entropie direct de vrije energie $\psi = E - T\eta$ wordt berekend en benut in de evenwichtsconstante:

$$\psi = E - T\eta = E - kT \ln W.$$

$$\frac{\psi}{kT} = \frac{E}{kT} - \ln W.$$

$$e^{-\frac{\psi}{kT}} = e^{-\frac{E}{kT}} W.$$

Wij denken hier dan nog weer alleen aanwezig translatie- en rotatiebeweging (en wel bij een gestrekte molecule). In W scheiden wij de desbetreffende ruimtelijke factoren, t.w. $\frac{v^N}{N!}$ en $\left(\frac{4\pi}{\sigma}\right)^N$ weer af van de snelheidsfactoren. In de energie E wordt afgesplitst het van de translatie en rotatie onafhankelijke deel: $E = E_0 + E_{\text{transl.}} + E_{\text{rot.}}$. Dan geldt:

$$e^{-\frac{\psi}{kT}} = e^{-\frac{E_0}{kT}} \frac{v^N}{N!} \left(\frac{4\pi}{\sigma}\right)^N e^{-\frac{E_{\text{transl.}}}{kT}} W_{\text{transl. snelh.}} \cdot e^{-\frac{E_{\text{rot.}}}{kT}} W_{\text{rot. snelh.}} \quad (4.1)$$

De grootheden

$$e^{-\frac{E_{\text{transl.}}}{kT}} \cdot W_{\text{transl. snelh.}} \text{ en } e^{-\frac{E_{\text{rot.}}}{kT}} \cdot W_{\text{rot. snelh.}}$$

berekenen we, op onderling geheel analoge wijze, weer in de 3 N-dimensionale $p_{x1} \dots p_{zN}$ resp. de 2 N-dimens. $p_{y1} \dots p_{yN}$ ruimte.

Bezien wij de translatie-snelheidsruimte; zolang wij alleen in deze ruimte bezig zijn, kunnen wij zonder gevaar voor verwarring E, W, η, ψ schrijven, terwijl overal $E_{\text{transl. snelh.}}$ enz. bedoeld worden. W werd, volgens § 2B, gemeten door het oppervlak der bol bepaald door verg. (2.7'); dit oppervlak willen wij ook met O aangeven, wanneer wij alleen aan zijn grootte denken. Gezocht wordt de

waarde van $O \cdot e^{-\frac{E}{kT}}$, waarin E , de constante energiewaarde voor de, ons systeem representeerende, punten op de bol, $\frac{3}{2} N k T$ bedraagt. Laten wij, als in verg. (2.7), met ε de energiewaarde aangeven, behorende bij een willekeurig punt van de snelheidsruimte.

Wij beweren nu, dat in onze berekening — met inachtneming van het in noot ²⁵⁾ opgemerkte —

$$O \cdot e^{-\frac{E}{kT}} \text{ vervangen mag worden door } \int_{-\infty}^{+\infty} \dots \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{\varepsilon}{kT}} d p_{x1} \dots d p_{zN} \dots \quad (4.2)$$

In woorden:

De integraal van $e^{-\frac{E}{kT}}$ over ons boloppervlak, mag vervangen worden door een ruimte-integraal uitgestrekt tot het oneindige — hetgeen de berekening vereenvoudigt — mits tegelijk in den exponent i. v. p. E (de constante energiewaarde op de bol) gezet wordt ε , de energie van het betrokken ruimtepunt.

Dit zullen wij toelichten: Nemen wij de bijdragen tot laatstgenoemde integraal bijéén, volgens bolschillen begrensd door vlakken met klein constant

onderling energieverval, dan blijken deze bijdragen een zeer scherp maximum te hebben om $\varepsilon = E$ ²⁷⁾. Dit is het gevolg van het enorm groot aantal vrijheidsgraden, dat naar lager energie het volume der bolschillen sterk doet afnemen, terwijl naar

hoogere energie de factor $e^{-\frac{\varepsilon}{kT}}$ overheerscht, die voor verandering in ε zeer klein t. o. v. E (maar groot t. o. v. kT) reeds sterk verandert ²⁸⁾. Wij behoeven in ieder geval de integraal (2.6) dus slechts nader te bezien vlak om het vlak $\varepsilon = E$. En daar evert zij een waarde evenredig: 1^e met O , 2^e met

$e^{-\frac{E}{kT}}$ en 3^e met een factor, die bij onderzoek verwaarloosd blijkt te kunnen worden volgens noot ²⁵⁾.

Het uitstreken van onze integraal buiten het boloppervlak tot het oneindige, d. i. het meedoen van configuraties met van E afwijkende energie, kan bovendien nog op zinrijker wijze gemotiveerd worden dan door de verwaarloosbaarheid van het effect van het opnemen dezer configuraties op de te berekenen entropie-waarde: In een systeem van constante temperatuur (b.v. systeem opgehangen in groote thermostaat) komen kleine afwijkingen in de energie van de middelwaarde E werkelijk voor. In de integraal (4.2) geeft dan, zooals Gibbs liet zien en wij hier slechts terloops vermelden, de

factor onder het integraalteeken $e^{-\frac{\varepsilon}{kT}}$ de waarschijnlijkheid aan van het optreden van de betrokken configuratie van energie ε . De verg.

$$e^{-\frac{\psi}{kT}} = \int \dots \int e^{-\frac{\varepsilon}{kT}} d p_{x1} \dots d p_{zN} \quad (4.3)$$

s voor een *isotherm* systeem als de meest inhoudsvolle te beschouwen. Wij stuurden op dezen vorm, welke het gemakkelijkst te hanteeren is, aan in directen samenhang met onze beschrijving van W voor een systeem van *constante energie*.

Berekenen wij thans ψ :

$$e^{-\frac{\psi}{kT}} = \int_{-\infty}^{+\infty} \dots \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{\varepsilon}{kT}} d p_{x1} \dots d p_{zN} = (\text{volgens 2.7})$$

$$= \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{1}{2mkT} (p_{x1}^2 + \dots + p_{zN}^2)} d p_{x1} \dots d p_{zN} =$$

$$= \int e^{-\frac{p_{x1}^2}{2mkT}} d p_{x1} \dots \int e^{-\frac{p_{zN}^2}{2mkT}} d p_{zN}. \text{ Wij hebben}$$

dus een product van 3 N factoren, ieder van den vorm

²⁷⁾ Bewijs: de inhoud van zulk een bol is evenredig met de

$\frac{3N}{2}$ -macht van den straal, dus, volgens noot ²⁴⁾, met $\varepsilon^{\frac{3N}{2}}$; die van een bolschaal derhalve met $\varepsilon^{\frac{3N}{2}-1} d\varepsilon$; en de bijdrage per bolschaal tot onze integraal met $\varepsilon^{\frac{3N}{2}-1} e^{-\varepsilon/kT}$. Deze uitdrukking heeft, zooals logaritmisch differentieeren leert, een maximum bij $\varepsilon = \left(\frac{3N}{2} - 1\right) kT = E$.

²⁸⁾ Men beschouwe de uitdrukking $\varepsilon^{\frac{3N}{2}-1} e^{-\varepsilon/kT}$ uit bovenstaande noot.

$$\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{p^2}{2mkT}} dp = \sqrt{2mkT} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-x^2} dx = \sqrt{2\pi mkT}.$$

Gesubstitueerd:

$$e^{-\frac{\psi}{kT}} = \left(\sqrt{2\pi mkT} \right)^{3N}.$$

$$-\frac{\psi}{kT} = \frac{3N}{2} \ln T + N \ln (2\pi mk)^{3/2}.$$

$$\psi_{\text{transl. snelh.}} = -T \left(\frac{3}{2} R \ln T + R \ln (2\pi mk)^{3/2} \right) \quad (4.4)$$

Geheel analoog vindt men:

$$e^{-\frac{\psi_{\text{rot. snelh.}}}{kT}} = \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{\epsilon_{\text{rot.}}}{kT}} dp_{\psi_1} \dots dp_{\psi_N} =$$

$$= \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{1}{2IkT} (p^2_{\psi_1} + \dots + p^2_{\psi_N})} dp_{\psi_1} \dots dp_{\psi_N} =$$

$$= \left(\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{p^2}{2IkT}} dp \right)^{2N} = (\sqrt{2\pi IkT})^{2N}.$$

$$\psi_{\text{rot. snelh.}} = -T (R \ln T + R \ln 2\pi Ik) \quad (4.5)$$

Nemen wij de log. van (4.1):

$$-\frac{\psi_{\text{totaal}}}{kT} = -\frac{E_0}{kT} + N \ln v - (N \ln N - N) + N \ln \frac{4\pi}{\sigma}$$

$$- \frac{\psi_{\text{transl. snelh.}}}{kT} - \frac{\psi_{\text{rot. snelh.}}}{kT}.$$

Na substitutie van (4.4) en (4.5):

$$\psi = E_0 - RT \ln v + RT \ln N - RT - RT \ln \frac{4\pi}{\sigma} -$$

$$- T \left\{ \frac{3}{2} R \ln T + R \ln (2\pi mk)^{3/2} \right\} -$$

$$- T \left\{ R \ln T + R \ln 2\pi Ik \right\}.$$

$$\psi + RT = \mu = E_0 - RT \ln v -$$

$$- \frac{5}{2} RT \ln T - RT \ln (2\pi m)^{3/2} k^{5/2} - RT \ln \frac{8\pi^2 Ik}{\sigma}.$$

Substitueeren wij hierin $v = \frac{RT}{p}$ en brengen wij, volgens § 2D, de eindige grootte der phasenhokjes in rekening:

$$\mu = E_0 + RT \ln p - \frac{7}{2} RT \ln T - RT \ln \frac{(2\pi m)^{3/2} k^{5/2}}{h^3} -$$

$$- RT \ln \frac{8\pi^2 Ik}{h^2 \sigma} \quad (4.6)$$

De evenwichtsvoorwaarde $\sum \mu = 0$ geeft dan, geheel in overeenstemming met wat wij in (3.6) afleiden:

$$\ln K_p = -\frac{\sum E_0}{RT} + \frac{\sum C_p}{R} \ln T + \sum i \quad (4.7)$$

met de in (3.5) aangegeven beteekenis van i .]

²⁹⁾ Desgewenscht vindt men hieruit de entropie door naar T te differentieeren $\left(\eta = -\frac{\partial \psi}{\partial T} \right)$, waarbij (2.9) te voorschijn komt.

§ 5. Berekening van de entropie der electronen-configuraties.

In kolom 4 van tabel II zijn de quantumgewichten van de normaaltoestanden van eenige gassen opgegeven. Dit zijn die gassen, waarvan wij in § 6 de statistisch berekende entropie-waarden zullen toetsen bij de berekening van gasevenwichten.

Komen toestanden van hooger energie niet merkbaar voor, dan geeft g dus aan het aantal fasen van één molecuul, g^N de mogelijke combinaties (onze $W_{\text{electr.}}$) bij N moleculen. De factor g^N in W geeft een term $R \ln g$ in η : Deze term

$$\eta_{\text{electr.}} = R \ln g \quad (5.1)$$

moet dus, gelijk reeds opgemerkt, aan de uitdrukking voor i , verg. (3.4), worden toegevoegd.

Het quantumgewicht hangt op eenvoudige wijze samen met het totaal impulsmoment der electronen beweging (resultante van zwaartepuntsbeweging en

Tabel II.

	σ	$I \cdot 10^{40*}$	g	i (berekend)
H ₂	2	0.463	1	-3.36
N ₂	2	13.8	1	-0.18
O ₂	2	19.15	3	0.53
Cl ₂	2	93	1	1.40
Br ₂	2	329	1	2.49
I ₂	2	742.6	1	2.99
HCl	1	2.656	1	-0.42
HBr	1	3.314	1	0.20
HJ	1	4.309	1	0.61
CO	1	14.9	1	0.16
NO (boven 500°)	1	16.55	4	0.85
CO ₂	2	63.5	1	0.78
N ₂ O	2	52.0	1	0.70
H ₂ O	2	1.7	1	-1.84
NH ₃	3	2.98	1	-1.65
CH ₄	12	5.66	1	-1.93

* De nauwkeurigheid, waarmee sommige dezer I -waarden zijn opgegeven, geeft geen goed beeld van hun zekerheid; verschillende bepalingen lopen ver uiteen. Kritisch afronden der gegeven (Eucken l.c.) nieuwste bepalingen valt buiten het kader van dit overzicht. Voor den invloed van een fout in I op de entropie, zie noot 34.

„spin”). Men ziet dat voor vele moleculen $g = 1$ (ook voor sommige 1-atomige gassen geldt dit, b.v. Ne, Ar, Hg, Cd, Zn, Pb, welke niet in de tabel zijn opgenomen). In deze moleculen is het resulterend impulsmoment der zwaartepuntsbeweging der electronen nul, terwijl zij bovendien paarsgewijze elkaars spin-moment compenseeren. Daarentegen is in het H-atoom, dat niet in de tabel is opgenomen, de spin van het alléén aanwezige electron niet gecompenseerd en in verband daarmee $g = 2^{30}$; deze g -waarde vindt men o.a. ook voor de 1-atomige gassen K, Na, Ag en Cu. In het molecuul zuurstof zijn de spin-momenten van twee electronen niet gecompenseerd en in verband daarmee is $g = 3^{31}$. De kennis van den aard van den grondtoestand der moleculen dankt men aan de recente groote voorde- ringen in de analyse der bandspectra.

Volgen op den toestand van kleinste energie andere met gering energiever- schil, dan kan, wanneer de laatste naast de eerste merkbaar gaan optreden,

³⁰⁾ [impulsmoment $j = \frac{1}{2} \left(\text{eenheid: } \frac{h}{2\pi} \right) \cdot g = 2j + 1 = 2$].

³¹⁾ [$j = 1, g = 2j + 1 = 3$].

dit statistisch in rekening worden gebracht ³²⁾.

Bij NO vindt men boven 500° twee toestanden, ieder met $g = 2$, in ongeveer gelijke hoeveelheid; vandaar de voor die omstandigheden in de tabel opgegeven resulterende g -waarde 4. Bij lage temperatuur komt van dit doublet alleen de energie-armste in aanmerking, $g = 2$; in het tusschenliggend temperatuurgebied kan men het statistisch gedrag met een tusschenliggende g -waarde beschrijven. Op blz. 26 werd reeds besproken hoe voor dergelijke, eerst bij hogere temperatuur optredende complicaties, ook langs thermodynamischen weg een correctie kan worden aangebracht.

Bij zeer lage temperaturen doen zich, zooals reeds werd opgemerkt, in sommige gevallen wat het quantumgewicht betreft complicaties voor, in verband met de kernspin (bv. bij waterstof); dit valt buiten het temperatuur-gebied, door ons in dit artikel beschouwd.

6. Toetsingen ³³⁾.

Het resultaat onzer evenwichts-berekening is samengevat in verg. (3.6) of (4.7), welke wij hier nog eens herhalen:

$$\ln K_p = \frac{Q_p - \sum c_p T}{RT} + \frac{\sum c_p}{R} \ln T + \sum i, \text{ waarin}$$

$$i = \ln \frac{(2\pi m)^{3/2} k^{5/2}}{h^3} + \ln g + \begin{cases} 0 \text{ voor 1-atomige gassen} \\ \ln \frac{4\pi}{\sigma} \cdot \frac{2\pi I k}{h^2} *) \\ \ln \frac{8\pi^2}{\sigma} \frac{(2\pi I k)^{3/2}}{h^3} **) \end{cases}$$

*) voor 2-atomige gassen en meer atomige met gestrekte moleculen.

**) voor meeratomige gassen met niet-gestrekte moleculen.

Wij gaan nog, zooals bij numerieke berekeningen gebruikelijk, over tot gewone logaritmen, voeren de getalwaarden (opgegeven op pg. 27) der constanten in; en geven de uitdrukking $Q - \sum c_p T$, welke van T onafhankelijk is, als in (4.7), door een constante, Q_0 , aan:

$$\log K_p = \frac{Q_0}{2.30 RT} + \frac{\sum c_p}{R} \log T + \sum i, \text{ waarin}$$

$$\left. \begin{aligned} i(1\text{-atomig}) &= -1.59 + 1.5 \log M + \log g. \\ i(\text{gestrekt mol.}) &= \\ &= +36.81 + 1.5 \log M + \log \frac{I}{\sigma} + \log g \\ i(\text{niet gestrekt mol.}) &= \\ &= +56.26 + 1.5 \log M + \log \frac{I}{\sigma} + \log g \end{aligned} \right\} (6.1)$$

Voor het gebied waarin (6.1) geldt is $C_p = \frac{5}{2} R$ voor 1-atomig gas, $\frac{7}{2} R$ voor 2- en $\frac{8}{2} R$ voor 3-atomig. Buiten dit gebied is aan de uitdrukking voor $\log K_p$ nog een term $-\frac{1}{2.30} \int \frac{Q_{osc.}}{RT^2} dT$ toe te voegen; in de term $\frac{\sum c_p}{R} \log T$ blijft dan c_p het van de temp. onafhankelijke deel der s.w. aangeven.

³²⁾ Een uitgewerkt voorbeeld vindt men voor ijzerdamp bij 2000° bij W. Schottky, Lehrbuch der Thermodynamik, pg. 275 (1929).

³³⁾ Materiaal ontnomen aan A. Eucken, Physik. Z. 30. 818 (1929), 31, 361 (1930), Z. Physik 29, 36 (1924).

Van de berekening der evenwichtsconstante volgens (6.1) gaven wij reeds in het begin van dit artikel een uitgeschreven voorbeeld, waarbij zeer goede uitkomsten (tabel I, pg. 27) verkregen werden. Voor meerdere evenwichten geven wij de toetsing nu zoo, dat voor elk evenwicht uit de waargenomen waarden van $\log K_p$ de waarde der constante C wordt afgeleid, welke de verg.

$$\log K_p = \frac{Q_0}{2.30 RT} + \frac{\sum c_p}{R} \log T + C - \frac{1}{2.30} \int \frac{Q_{osc.}}{RT^2} dT$$

aan het experiment doet aansluiten, waarbij aan Q_0 en den correctie-term hun experimenteel bepaalde waarden wordt gegeven. Vervolgens worden deze C -waarden vergeleken met de waarden van $\sum i$, berekend volgens (6.1) met de gegevens van tabel II³⁴⁾. De experimentele C -waarden vindt men in kolom 2, de theoretische in kolom 3 van tabel III, welke aan Eucken ontleend is.

Tabel III.

Reactie.	Constante term in de verg. voor $\log K_p$ experimenteel		$\sum i$
	van	tot	
$3 H_2 + N_2 = 2 NH_3$	+6.94	+7.14	+6.96
$2 H_2 + O_2 = 2 H_2O$	+2.35	+2.55	+2.51
$H_2 + Cl_2 = 2 HCl$	+0.92	+1.32	+1.12
$H_2 + Br_2 = 2 HBr$	+0.8	+1.7	+1.27
$H_2 + I_2 = 2 HI$	+1.38	+1.62	+1.59
$2 NO = N_2 + O_2$	-0.65	-1.25	-0.75
$2 CO + O_2 = 2 CO_2$	+0.55	+1.05	+0.72
$H_2O + CO = H_2 + CO_2$	-0.75	-0.90	0.90
$4 HCl + O_2 = 2 H_2O + 2 Cl_2$	+0.06	+0.34	+0.27
$3 H_2 + CO = CH_4 + H_2O$	+5.95	+6.55	+6.15
$4 H_2 + CO_2 = CH_4 + 2 H_2O$	+6.75	+7.25	+7.05

De overeenstemming tusschen de waarden van kolom 2 en 3, dáár, waar de nauwkeurigste metingen (van $\log K_p$, Q_0 en den correctie-term) ter beschikking staan, bewijst de juistheid onzer statistische berekening.

Waar in kolom 2 grooter speling voorkomt, dus grooter onzekerheid is in een of meerdere der grootheden $\log K_p$, Q_0 en den correctie-term, is het van belang onderscheid te maken tusschen de onzekerheid in de $\log K_p$ -bepalingen eenerzijds en die in de beide andere termen anderzijds. Terwijl toch alle drie de scherpte der toetsing beïnvloeden, blijven de beide laatste zich doen gevoelen, wanneer men, de juistheid der statistisch berekende i -waarden aanvaardend, met behulp van vergelijking (6.1), evenwichten *practisch* gaat berekenen. Zoo wordt bij het NO-evenwicht de opgegeven speling voor $\frac{3}{4}$ -deel door moeilijkheden der experimentele dissociatiemeting bepaald en mag men dus vertrouwen, dat het evenwicht, gebruik makende van de goed bekende dissociatie-warmte, nauwkeuriger volgens (6.1) berekend wordt, dan het gemeten is. Omgekeerd is bij het evenwicht $4 H_2 + CO_2 = CH_4 + 2 H_2O$ de onzekerheid in den correctie-term overheerschend en de in kolom 2 opgegeven speling zal dus voor

³⁴⁾ Van de grootheden uit tabel 2 zijn de traagheidsmomenten in de meeste gevallen niet nauwkeurig bekend. Men merke echter op, dat een fout van 10% in I_2 -atomig een fout in i veroorzaakt, welke volgens (6.1) bedraagt $\pm \log \frac{9}{10} = \pm 0.06$, d.i. slechts een fout van zes eenheden in de tweede decimaal in $\log K$.

een groot deel als onzekerheid gevonden worden in de volgens (6.1) berekende evenwichtsligging.

Wanneer men (6.1) aanvaardt en de benodigde spectroscopische gegevens nauwkeurig voorhanden denkt, hangt dus, zooals direct uit verg. (6.1) spreekt, de praktische bruikbaarheid der statistische berekening nog af van de nauwkeurigheid, waarmee de reactiewarmte, en zoo noodig het verloop der soortelijke warmten, bekend is.

Wat de „integratie constante” in de verg. voor $\log K$ betreft, was reeds lang opgemerkt — o.a. uitvoerig besproken in Haber, *Thermodynamik technischer Gasreaktionen* (1905), pg. 128 — dat zij klein is voor reacties, waarbij het aantal moleculen niet verandert. Dit willen wij dan uit (6.1) nog even aflezen: Beschouw b.v. de reactie $N_2 + O_2 \rightleftharpoons 2 NO$. In $\sum_i$ vallen nu alle getallen termen weg en er blijft slechts

$$\log \frac{M_{NO}^2}{M_{N_2} \cdot M_{O_2}} + \log \frac{\left(\frac{I}{\sigma}\right)_{NO}}{\frac{I}{\sigma_{N_2}} \cdot \frac{I}{\sigma_{O_2}}} + \log \frac{g_{N_2} \cdot g_{O_2}}{g_{NO}^2},$$

wat de som is van drie kleine termen.

§ 7. Ten slotte moge nog herinnerd worden, dat men uit de bandenspectra in den laatsten tijd ook voor zeer eenvoudige moleculen dissociatie-energieën heeft leeren afleiden, waarvoor ik kan verwijzen naar de artikelen van Dr. Visser, onlangs in dit Weekblad verschenen³⁵⁾. Door combinatie van deze gegevens zal ook voor meer ingewikkelde reacties de reactie-energie gevonden kunnen worden.

Zoodat principieel aan spectroscopische gegevens alle grootheden zijn te ontleenen, die wij ter berekening van de ligging van een gasevenwicht behoeven.

De besproken bepaling van energie en entropie geldt ook bij metastabiele moleculen; het wordt dus mogelijk evenwichten, waarin dergelijke toestanden optreden, te berekenen, wat met het oog op tusschenreacties van belang kan worden.

Geologisch Instituut der Universiteit van Amsterdam, December 1930.

EEN ONJUIST STANDPUNT.

De publicatie van den Heer Lerner zie ik met belangstelling tegemoet. Met mijn eindoordeel (Chem. Weekblad van 3 Jan. l.l.) over het stukje van Dr. van Raalte behoef ik echter niet te wachten tot de verschijning van bovengenoemde publicatie. Immers, het door Dr. van Raalte ingenomen standpunt, „dat een gekweekte stam alleen tot coli wordt verklaard indien de indolreactie positief uitvalt (coli van faecale herkomst)” is en blijft volkomen onjuist.

L. E. DEN DOOREN DE JONG.

Rotterdam, Keuringsdienst van Waren, 5 Jan. 1931.

³⁵⁾ G. H. Visser, Chem. Weekblad 27, 237, 380, 390 (1930).

54(062) (492)2

VERSLAG VAN DE 67^{STE} ALGEMEENE VERGADERING DER NEDERLANDSCHE CHEMISCHE VEREENIGING OP 27 DECEMBER 1930 TE AMSTERDAM.

Te ruim 9 uur opent de voorzitter, Prof. Verkade, de vergadering in de groote collegezaal van het Chemisch Laboratorium der Universiteit. Hij heet de aanwezigen hartelijk welkom, in het bijzonder toesprekend de eereleden, Prof. Cohen en den Heer Jorissen. Spr. memoreert de ernstige ziekte, waarvan Dr. Donk herstellende is. Hij spreekt den wensch uit, dat deze op de eerstvolgende vergadering weder geheel hersteld in functie zal zijn (applaus). Tot waarnemend secretaris-penningmeester heeft de voorzitter aangewezen Dr. S. S. Cohen te Rotterdam, die echter reeds veel door Dr. Donk voor deze vergadering geregeld vond.

In de eerste plaats komen nu aan de orde de benoemingen. Aan de vacatures, op blz. 677 en 679 van den vorigen jaargang vermeld, moet nog worden toegevoegd die, ontstaan door het bedanken van Dr. Z. P. Polak als lid van de Centrale Commissie voor het Analystexamen. Als dubbeltal worden aanbevolen Dr. Terwen en Dr. van Roon.

Prof. Cohen stelt voor, geen stemming te houden, doch bij acclamatie de nummers 1 der dubbeltallen te benoemen. De vergadering stemt met dit voorstel, dat door het Alg. Bestuur wordt overgenomen, in en benoemt bij acclamatie tot leden van de Redactie van het Recueil (ingaaude 1 Jan. 1932): Prof. Ir. H. ter Meulen en Dr. G. L. Voerman; tot lid van de Historische Commissie: Prof. Dr. O. de Vries; tot lid van de Commissie voor Octrooibelangen: Prof. Dr. W. Reinders; tot secretaris van de Centrale Commissie voor het analystexamen: Dr. J. van der Lee (Rotterdam, W. Buytenwechstraat 171 c); tot lid dezer Commissie Dr. J. W. Terwen; tot leden der Onderwijs-Commissie: Prof. Dr. F. E. C. Scheffer en Prof. Dr. D. van Os; tot lid van de Financiële Commissie: Dr. F. G. Waller; tot lid van de Commissie voor de Conferentie over Voedingsmiddelscheikunde: Prof. Dr. B. Sjollema; tot leden van de Commissie voor het nazien van de rekening en verantwoording van den penningmeester over 1931: Mej. J. M. Meisner en de Heeren Dr. G. J. Tiessens en H. Zijlstra; tot vaste medewerkers aan het Recueil: Prof. Dr. J. Coops, Prof. Dr. H. C. H. J. Gelissen, Dr. T. van der Linden en Dr. I. J. Rinkes.

Als derde punt komt in behandeling de conceptbegroting voor 1931 (zie blz. 678 van den vorigen jaargang). De voorzitter wijst op de verhooging van de bijdrage der Vereeniging van de Nederl. Chem. Industrie met f 1000.— (inbegrepen de bijdrage voor dekking van het tekort in zake het analystexamen 1930); hij spreekt de hoop uit, dat genoemde vereeniging ook in de eerstkomende jaren deze verhoogde subsidie zal verleen. Het aandeel, dat de Nederl. Chem. Vereeniging zal ontvangen in de opbrengst der advertenties van het Chem. Weekblad en die der abonnementen van niet-leden, is ook hooger geraamd, in verband met het nieuwe contract.

Bovendien komt op de Rijksbegroting van 1931 een subsidie voor van f 1500.—, die, naar verwacht

mag worden, een voorloopig blijvende subsidie zal zijn. Daartegenover staan grotere kosten voor de tijdschriften. De omvang van het Chem. Weekblad, die voor 1930 geraamd was op 640 blz. (en 696 blz. geworden is), is thans geraamd op 752 blz. De afzonderlijke uitgaaf voor het register vervalt echter. (In antwoord op een vraag uit de vergadering zegt de Voorzitter, dat het register niet vervalt, alleen het afzonderlijk uitgetrokken bedrag).

Bij punt 4, Reglementswijzigingen (zie blz. 679 en 680 van den vorigen jaargang) vestigt de Voorzitter er de aandacht op, dat in de eerste plaats zooveel mogelijk het principe is doorgevoerd, dat het Alg. Bestuur door een lid in de commissies vertegenwoordigd is. Dit is o.a. achterwege gelaten voor de Commissie voor de Vacantiecursussen en de Voedingsmiddelscheikunde-conferentie en voor de Financieele Commissie, omdat, blijkens haar Reglementen, reeds een nauw contact met het Alg. Bestuur bestaat. In den Chemischen Raad hebben voorzitter en secretaris reeds ambtshalve zitting; van de Commissie voor buitenlandsche excursies is de secretaris lid.

De wijziging van art. 35 H. R. (zie blz. 679 van den vorigen jaargang) heeft ten doel te trachten de Conferentie over Voedingsmiddelscheikunde tot grooteren bloei te brengen.

Men heeft hier te doen met een laatste poging (reeds was voorgesteld deze Conferentie geheel te doen vervallen of haar tot een onderdeel van het Natuur- en Geneeskundig Congres te maken).

Ook voor den Chemischen Raad zullen in het vervolg de leden bij aftreding niet dadelijk herkiesbaar zijn.

Niemand verlangt het woord over deze herziening der Reglementen, waarna alle voorstellen bij acclamatie worden aangenomen.

De Voorzitter deelt verder mede, dat een nieuw contract is opgemaakt met de firma Centen over Chem. Weekblad en Recueil en dit eerstdaags zal worden geteekend.

Ook vermeldt hij nog, dat thans gereed is een gemeenschappelijk register over de eerste 38 jaargangen van het Recueil¹⁾. Het is bewerkt door Dr. J. van der Lee, terwijl Prof. Holleman het handschrift aan een nauwkeurige revisie heeft onderworpen. Het zal in den loop van 1931 worden gedrukt. De Voorzitter brengt den dank der Vereeniging aan Prof. Holleman en Dr. van der Lee voor het omvangrijke werk, door hen verricht (applaus).

Daarna deelt de Voorzitter mede, dat de Ledenlijst weldra herdrukt zal worden en dat in 't vervolg zoo mogelijk elke twee jaren een nieuwe druk hiervan zal verschijnen. Statuten en Huishoudelijk Reglement zullen een afzonderlijk deeltje vormen; ook dit zal spoedig worden gedrukt. Wijzigingen zullen steeds op losse papiertjes worden afgedrukt, die ingeplakt kunnen worden. Deel II van het Chem. Jaarboekje (Tabellen) wordt binnenkort verzonden²⁾. Een aanvulling der Tijdschriftenlijst is verschenen, zooals men weet; de boekenlijst wordt van het kaartsysteem overgebracht op lijsten; dit handschrift zal zoo mogelijk in 1932 worden gedrukt.

Nog doet de Voorzitter de volgende mededeelingen: De eerstvolgende zomervergadering zal te

¹⁾ dat over de 12 volgende jaargangen (1920—1931) zal spoedig onderhanden worden genomen.

²⁾ reeds (31 Dec.) verzonden.

Haarlem worden gehouden, o. a. op voorstel van Dr. Donk.

Prof. Hoogewerff heeft aan de Nederl. Chem. Vereeniging aangeboden zijn verzameling portretten van Nederlandsche en buitenlandsche chemici. Dit geschenk is met grooten dank aanvaard (applaus).

Bij de rondvraag vraagt de Heer Jorissen naar het jaarverslag der Historische Commissie, dat, naar hij meent, sinds een 10-tal jaren niet is verschenen. Vroeger werd jaarlijks medegedeeld, welke boeken voor de Historische Bibliotheek waren aangeschaft of aan haar waren geschonken. Prof. Cohen deelt naar aanleiding van deze opmerking mede, dat de aanwinst in de jongste 10 jaren niet meer dan een 10-tal boeken bedroeg.

Daarna schorst de Voorzitter de vergadering.

Na heropening geeft hij het woord aan Prof. Dr. B. C. P. Jansen voor zijn voordracht over „Nieuwere onderzoekingen over voeding”. Over deze interessante mededeeling, waarvoor groote belangstelling bleek te bestaan blijkens het drukke bezoek aan dit gedeelte der vergadering, zal binnenkort een verhandeling in het Chem. Weekblad verschijnen.

Nadat de spreker een aantal vragen had beantwoord, bracht de Voorzitter hem den hartelijken dank der vergadering over en sloot te ongeveer half een de bijeenkomst.

Na een gemeenschappelijke lunch vonden sectievergaderingen plaats (zie voor de behandelde onderwerpen blz. 680 van den vorigen jaargang). De verslagen zullen, naar wij hopen, spoedig worden ingezonden.

BOEKAANKONDIGINGEN.

553.982(4) (021)

C. Engler u. H. Höfer, Das Erdöl, Zweite Auflage, herausgegeben von J. Tausz, zweiter Teil, 454 pp., 121 fig. en 25 platen: Spezielle Geologie des Erdöls in Europa. S. Hirzel, Leipzig, 1930, 65 Mk. geb.

De eerste druk van deel II van het Duitsche standaardwerk over aardolie verscheen in 1909. Dat deel omvatte o. m. de algemeene en de regionale geologie van de aardolie in 738 blz., was sinds lang verouderd en als boek om iets in op te zoeken vrijwel waardeloos. In den nieuwen druk zal de geologie in drie deelen behandeld worden: 1. Algemeene geologie v. d. aardolie, 2. Regionale aardolie-geologie in Europa, 3. Regionale aardolie-geologie buiten Europa. Hiervan is nu het tweede deel verschenen, dat echter de belangrijkste der Europeesche aardoliegebieden, de Russische, niet behandelt; deze zullen in het derde deel worden opgenomen. Van de overige Europeesche landen is Roemenië verreweg het belangrijkste met ruim 4 millioen ton aardolie-productie in 1928, Polen volgde met ruim 700.000 ton, Duitschland met 92, Frankrijk met 74, Tsjecho-slowakije met 14 en Italië met 6 duizend ton productie. Het boek bevat zeer uitvoerige en nieuwe gegevens over landen, die, behalve Roemenië, in de wereldproductie geen belangrijke rol spelen en is door een reeks van schrijvers samengesteld. A. Moos deelt in een inleiding de aardolie-accumulaties in drieën: 1. Accumulaties in de beweeglijke Shelfen (v. Bubnoff), hiertoe behoort o. a. de olie van Hannover, 2. in de Alpen (o. a. Polen en Roemenië) en 3. in tertiaire slenken (Elsass). Bij het hoofdstuk over Roemenië zijn drie gekleurde geologische kaarten gevoegd. Overigens is Roemenië in verhouding tot de groote productie

in een betrekkelijk kort bestek (53 blz.) behandeld. Aan Duitschland zijn een 100-tal bladzijden gewijd, hetgeen in verband met de vondsten van sporen van aardolie in Nederland bij Winterswijk (waaraan overigens een apart hoofdstukje gewijd is) voor ons van bijzonder belang is. Frankrijk, dat in den Elsass een productie van eenige beteekenis bezit, wordt in een uitvoerig overzicht behandeld.

Het boek maakt een zeer degelijken indruk en is nu inderdaad, mede door de uitgebreide registers, een uiterst bruikbaar „Nachschlage-Werk”. Indien de regionale geologie buiten Europa met dezelfde nauwkeurigheid behandeld wordt, zullen er nog eenige deelen moeten volgen.

B. G. Escher.

* * *

543.8:552.578.208(021)

Das Erdöl, seine Physik, Chemie, Geologie, Technologie und sein Wirtschaftsbetrieb in fünf Bänden. Begründet von C. Engler und H. Höfer. Zweite völlig neubearbeitete Auflage. Band IV: Chemische, physikalische, geologische und geophysikalische Untersuchungsmethoden des Erdöls und seiner Produkte, redigiert von Dr. J. Tausz. Leipzig, S. Hirzel, 1930, Mk. 68.—, geb. Mk. 71.—.

Deze nieuwe druk onderscheidt zich o. a. van den ouderen, doordat de behandeling van het gebruik van de aardolie en haar produkten is vervallen, dus ook de beschrijving van branders voor verlichting en verwarming, en die van Diesel- en benzinemotor. Van de onderzoekingsmethoden worden alleen de technische behandeld; die, welke bij het wetenschappelijk onderzoek der aardolie in gebruik zijn, zullen in het aan de chemie te wijden deel besproken worden.

Ir. R. Schwarz, die de terminologie der aardolieprodukten behandelt, moet men dankbaar zijn, dat hij b.v. de, in 19 talen gebruikte, benamingen van aardolieprodukten in een overzichtelijke tabel heeft verzameld. Voortreffelijk is ook de behandeling (370 blz.) door Prof. D. Holde en medewerkers van de technische analyse der vloeibare en vaste aardolieprodukten en de eischen, die men aan deze stellen moet. Onder de buitenlandsche literatuur is het werk van de Nederlanders niet vergeten (enkele namen zijn verhaspeld). Een beschrijving van een methode om het bitumengehalte in een ruwe olie te bepalen, ontbreekt.

Up to date is ook de bijdrage (70 pag.) van Dr. P. Schuftan over de technische analyse van gasvormige stoffen. Ten slotte schrijft Prof. L. Rüger over de methoden voor het petrografisch onderzoek van bitumineuze gesteenten en Dr. A. Moos over de geologische en geophysische methoden ter ontsluiting van vindplaatsen van aardolie, waarin o. a. zwaarte-, geothermische-, seismische en elektrische metingen en ook de „Wünschelrute” behandeld worden.

Druk en verzorging zijn keurig; de prijs is hoog.

Joh. Mayer.

* * *

51.
sb

541.63(021)

Georg Wittig, Stereochemie. Akademische Verlagsgesellschaft, Leipzig, 1930, 388 pp., RM. 23, geb. RM. 25.

Een prettig geschreven, voor student en docent aanbevelenswaardig leerboek, dat speciaal de literatuur na het verschijnen van het werk van Werner (1904) uitgebreider behandelt, behalve de problemen uit de suikerchemie, waarover reeds uitvoerige werken bestaan. Niet alleen de stereochemie van koolstof en stikstof maar ook die van zwavel, cobalt, platina enz. is behandeld. Hierop volgt een uitgebreide behandeling van stereochemie en kristalstructuur (speciaal ook de kristaltriloes) naast de stereochemie van cellulose en caoutchouc. Ten slotte wordt de sterische hindering besproken. De methode, die de schrijver gebruikt om de ruimtefiguren in het

platte vlak te projecteeren, volgens hem van E. Fischer afkomstig, is juist tegenovergesteld aan diens methode. Ber. 24, 2684 (1891), welke men in bekende leerboeken vindt.

De schrijver zou beter gedaan hebben om, indien de redeneering geen andere eischen stelde, de tetraëders bij verbindingen met twee asymmetrische koolstofatomen steeds in denzelfden stand te teekenen (verg. de fig. blz. 16, 17, 31) en wel, in verband met de voorgaande opmerking, 180° om de C—C-as gedraaid (fig. blz. 16).

De definitie van epimeeren (blz. 34) laat de opvatting toe, dat ook b.v. glucose en galactose met elkaar epimeer zijn. Epimeeren onderscheiden zich niet „in dem konfigurativen Aufbau eines Asymmetriezentrums” maar „an dem mit der Aldehydgruppe benachbarten Kohlenstoffatome” (Votecek, Ber. 44, 360; 1911).

De beschouwing op blz. 73 geldt uitsluitend als de asymmetrische koolstofatomen op de para-plaats ten opzichte van elkaar staan.

Bij het probleem der sterische hindering had Buning, Rec. trav. chim. 40, 327 (1921), genoemd kunnen worden. Een kleine uitweiding over de beteekenis en de bepaling van dipoolmomenten zou niet geheel ongewenscht geweest zijn.

J. van Alphen.

* * *

193

576.809.5/8(021)

R. E. Buchanan and E. I. Fulmer, Physiology and Biochemistry of Bacteria. The Williams & Wilkins Cy., Baltimore U. S. A. 1930. Vol. II. Effects of Environment upon Micro-organisms: 669 pgs. tekst, 113 pgs. literatuuropgaven en 40 pgs. index. Vol. III. Effects of Microorganisms upon Environment. Fermentative and Other Changes Produced, 406 pgs. tekst, 134 pgs. literatuuropgaven en 35 pgs. index. Prijs van ieder deel \$ 7.50.

De schrijvers hebben in deze deelen een buitengewoon groote hoeveelheid werk neergelegd. Dit blijkt wel uit de zeer talrijke literatuurbronnen, die vermeld zijn. Ook hier, evenals in het eerste deel, blijft het meestal bij opsomming zonder commentaar van wetenswaardigs op een bepaald gebied, wat dus meer het karakter van een encyclopaedie dan van een leerboek geeft. Er is aan den anderen kant niet getracht volledig te zijn, zoodat men slechts kan verwachten oriënteerend ingelicht te worden. Vele onderwerpen worden evenwel zeer uitvoerig behandeld. Het spreekt vanzelf, dat een enkelen keer eens iets belangrijks vergeten is; het lijkt wel onmogelijk voor twee schrijvers elk gebied voldoende te beheerschen om dit te vermijden. Dit neemt niet weg, dat deze boeken voor iedere bibliotheek op microbiologisch gebied een mooi bezit vormen.

Eenige bezwaren, vooral tegen de wijze van indeeling, moeten evenwel naar voren worden gebracht. Het tweede deel behandelt in hoofdstuk VI¹⁾, hoe men de verandering in medium en microbe waarnemen kan als reactiesnelheden. In hoofdstuk VII, VIII en IX volgen invloed van temperatuur, straling en andere physische factoren op groei, afsterven, metabolisme, morphologie enz. enz. Daarna volgen in hoofdstuk X, XI en XII de invloed van anorganische chemische factoren (verbindingen). Tot zoover is deze indeeling in vele opzichten wel bevredigend, omdat de meeste anorganische verbindingen quantitatief zeer weinig in dissimilatie en assimilatie worden betrokken. De verdeeling van organische verbindingen in stoffen, welke invloed uitoefenen op het leven van microben en welke door microben aangetast worden — deel III — is evenwel buitengewoon kunstmatig, zoodat men een zeer verwarden indruk krijgt. Onder de eerste groep worden niet alleen desinfecterende stoffen genoemd, maar vrijwel alle stoffen, die voor assimilatie

¹⁾ Volgend op hoofdstuk V deel I, zie den vorigen jaargang v. h. Chem. Weekblad, blz. 665.

en- of dissimilatie kunnen dienen. Dikwijls geeft deel III dan nog een uitbreiding of herhaling of wordt het chemisme nader aangeduid. Zelfs zijn beide deelen wel eens met elkaar in tegenspraak. Zoo geeft deel II, dat het vermogen van microben om phenol aan te tasten weinig onderzocht is, deel III geeft vertegenwoordigers uit 7 bacteriegroepen, die er toe in staat zijn, met uitvoerige literatuur! Het is dan ook niet altijd eenvoudig de gewenste inlichtingen in deze boeken te vinden. Raadzzaam is steeds in alle deelen in den index datgene na te gaan, waaronder het gezochte kan ingedeeld zijn. (De index is echter niet steeds volledig!).

In deel III worden de fermentatieve processen, door gist en bacteriën teweeggebracht, uitvoerig behandeld; weer zijn deze processen ingedeeld naar het substraat, terwijl toch veeleer de bacterie en veel minder het substraat specifiek is.

Verheugend is, dat men aan de dissimilatietheorie van Kluysver en Donker en aan de verdere Hollandsche onderzoekingen op dit gebied ruime aandacht heeft geschonken.

Deel III behandelt verder nog symbiose, antibiose enz.
B. Elema.

* *

661.752(021)

Dr. R. Taussig. Die Industrie des Kalziumkarbides. Monographien über angewandte Elektrochemie. Verlag Wilhelm Knapp, Halle (Saale), 1930, 520 pp. R.M. 64.—.

Een uitstekend boek, dat door chemici, electrotechnici, ingenieurs en fabrikanten, die rechtstreeks of indirect belang hebben bij deze moderne industrie, dankbaar zal worden ontvangen. Het werk is een fraaie aanvulling van het bekende werk van Vogel over acetyleen, aangezien door Taussig in hoofdzaak de eigenlijke carbide-fabricage behandeld wordt. In het theoretische gedeelte worden o.a. de fysische en chemische eigenschappen van het carbide behandeld, waarna uitvoerig wordt ingegaan op de theorie der carbidevorming zelf. Het technische gedeelte behandelt, met fraaie foto's en teekeningen toegelicht en volkomen up to date, alles wat betrekking heeft op de fabricage, z. d. z. ovenbouw (met de modernste verbeteringen van de 30.000 KW-ovens), elektroden-fabricage, stroomlevering, grondstoffen en hare beoordeeling, bedrijfscontrole in den uitgebreidsten zin des woords, onderzoek van de producten, verpakking en expeditie. Bij de toepassingen van calciumcarbide behandelt de schr.: kalkstikstof, acetyleen (ook als uitgangspunt voor talloze syntheses: acetaldehyde, azijnzuur, alcohol, kunstmatige caoutchouc, schellak, enz.). Het economische gedeelte bevat een schat aan gegevens voor fabrikanten en bedrijfsleiders (onkosten-berekeningen, prijzen en herkomst der grondstoffen, enz.). Daarna volgt, na een bespreking der internationale verhoudingen, de geschiedenis van het wereld-carbide-syndicaat. Ten slotte de normen der DAV, een aantal octrooien, een uitstekend register en een twintigtal losse teekeningen, werk-schema's, plattegronden e.d. Een uitstekend werk, dat den zeer hoogen prijs ten volle waard is.

* *

W. C. de Liefde.

625.84(022)

Probleme des Betonstrassenbaues, von Prof. Dr. Ing. E. Probst und Dr. Ing. H. Brandt, Zementverlag. G. m. b. H., Charlottenburg, 1928, 289 pp., 30 fig., R.M. 12.—.

Nadat de schrijvers ons eerst doen kennismaken met de moeilijkheden, die zich bij den aanleg van betonwegen voordoen, behandelen zij uitvoerig, naar aanleiding van laboratoriumproeven, het verband tusschen beton-samenstelling, -afslijting en -dichtheid.

Ter aanvulling van het laboratoriumonderzoek werden

verschillende betonproefvlakken aangelegd, waarvan slechts enkele voor het verkeer werden opengesteld. Dit om den invloed van het verkeer te kunnen nagaan.

De keuring van de materialen en de praktische uitvoering van deze vakken worden besproken.

De volumeverandering van enkele vakken, in verband met de temperatuur en den vochtigheidstoestand, werd nauwkeurig nagegaan. Uit de waarnemingen blijkt, dat nog na maanden, onder bepaalde omstandigheden, een zoodanige uitzetting van de platen kan optreden, dat het oorspronkelijke volume overschreden wordt.

In een afzonderlijk hoofdstuk worden de oorzaken van het scheuren der betonplaten nagegaan.

A. J. P. van der Burgh.

* *

544(021)

Kurzes Lehrbuch der analytischen Chemie in zwei Bänden von Dr. F. P. Treadwell †; herausgegeben von W. D. Treadwell; 1. Band: qualitative Analyse. Veertiende, vermeerdeerde en verbeterde druk, 15 Mark; gebonden 17 Mark; 578 pp., 29 afbeeldingen, 3 spectrotafels. F. Deuticke, Leipzig en Wien, 1930.

De theoretische inleiding is uitgebreid, en volgens de nieuwere opvattingen bewerkt; vooral het eerste is een groot voordeel, want het boek wordt aan eerste-jaarsstudenten in handen gegeven.

De hoofdstukken over de zeldzame aarden en de platina-metalen zijn geheel nieuw; omgewerkt zijn ook de gedeelten, die de fosforzuren en kiezelzuren behandelen.

De literatuuropgaven zijn aanmerkelijk uitgebreid.

Het algemeen in gebruik zijnde boek behoeft geen verdere aanbeveling.

C. P. A. van Eck.

* *

545.2(022)

I. M. Kolthoff, Die Massanalyse I (unter Mitwirkung von H. Menzel): Die theoretischen Grundlagen der Massanalyse; 2. Aufl., 277 pp., RM. 13.80, geb. R.M. 15.—. Julius Springer, Berlin, 1930.

Terwijl in de meeste leerboeken der volumetrie de theorie een bescheiden plaatsje heeft, wijdt Kolthoff er een afzonderlijk deel aan. Dit maakt een uitvoerige bespreking van de verschillende problemen mogelijk, waardoor men dan bemerkt, dat met de uitkomst van een titratie het laatste woord erover nog niet gezegd is.

Deze tweede druk is onder gebruikmaking van de nieuwe literatuur bijgewerkt en bevat als voornaamste aanvullingen: een uitgebreidere bespreking van de oxy-reductie-indicatoren; bij de katalyse is de dislokatietheorie van Böeseken genoemd en wordt iets over de theorie van Christiansen in zake de kettingreacties verteld; bij de organische methoden zijn de onderzoekingen van v. d. Steur en Gelber en Böeseken over halogeenaddities aan onverzadigde verbindingen vermeld.

Voor een ieder, die met de volumetrie in aanraking komt, een aanbevelenswaardig boek.

U. J. Rutgers.

* *

54(058)

Chemisch Jaarboekje der Nederlandsche Chemische Vereeniging onder redactie van Dr. W. P. Jorissen (Leiden), Dr. H. C. Prinsen Geerligs (Amsterdam), Ir. A. Slingervoet Ramondt (den Helder), Dr. L. Th. Reicher (Amsterdam), Ir. J. Rutten ('s-Gravenhage), Prof. Dr. N. Schoorl (Utrecht) en Dr. A. D. Donk (als secretaris der Nederlandsche Chemische Vereeniging). Deel II, vijftiende druk. Voor de Ned. Chem. Vereeniging uitgegeven door N. V. D. B. Centen's Uitgevers-Mij., O.-Z. Voorburgwal 115, Amsterdam, C., 1930, 270 pp.

Dit deeltje, hoofdzakelijk tabellenboekje, is verdeeld in de volgende paragrafen: Kalender e. a. gegevens buiten

direct verband met de chemie. Rekentabellen. Thermometrie. Barometrie. Hygrometrie. Densimetrie. Refractometrie. Calorimetrie. Electrochemie. Polarimetrie. Titreeranalyse. Physische grootheden. Reagentia. Practische gegevens. Diagrammen. Het bevat ook een losse logarithmentafel (getallen van 4 cijfers). Bij vele tabellen is zooveel mogelijk ook met Indische behoeften rekening gehouden.

Deze nieuwe, ingrijpende, herziening van deel II van het Chem. Jaarboekje is bijna geheel te danken aan de goede zorgen van Prof. Schoorl, wien geen moeite te veel is geweest, om het werkje in dezen zeer verbeterden vorm te brengen.

W. P. Jorissen.

* * *

91(437)

Wanderings in Czechoslovakia by Gerald Druce, M. Sc. (Lond.), R. Nat. Dr. (Prague), F. I. C., honorary foreign member of the Masaryk Academy of Work. London, Williams & Norgate Ltd., 1930, 103 pp.

Op deze niet-chemische publicatie van een lid onzer Vereeniging wordt hier gaarne de aandacht gevestigd. Het rijk geïllustreerde boekje zal goede diensten kunnen bewijzen aan hen, die Tsjecho-Slowakije willen bezoeken.

W. P. Jorissen.

* * *

541.5:539.15(022)

Charles Brunold, Le problème de l'affinité chimique et l'atomistique. Etude du rapprochement actuel de la physique et de la chimie. Ed. Masson et Cie. Paris, 1930, 118 pp., 20 frs.

De ondertitel omlijnt zeer duidelijk den opzet van dit werkje. De kundige schrijver beschouwt niet alleen de historische ontwikkeling der affiniteits-theorieën, doch onderzoekt tevens kritisch hun waarde in verband met de nieuwere inzichten omtrent den bouw der atomen. Met een aangename objectiviteit vergelijkt hij de kernpunten der theorieën te beginnen met Boerhaave, Bergman, Berzelius e a., de electrochemische en thermodynamische opvattingen, verder de meer moderne van Thomson, Rutherford, Bohr, Moseley tot Kossel en Langmuir. Eenigszins verwonderlijk is het, dat schr. wel vaak de thermodynamica naar voren brengt, doch het werk van Dr. J. J. van Laar niet op de vrij uitvoerige bibliographische lijst opnam. Typisch is schr.'s opvatting omtrent een zeker antagonisme tusschen Physica en Chemie, hetgeen noodzakelijk leidt tot een ernstig zoeken naar een valentie-theorie, welke beide wetenschappen zal bevredigen, al voorziet hij dat zulks niet spoedig zal geschieden. Veel wordt verwacht van de quantenmechanica (Heisenberg, Born), en de golftheorie van de Broglie en Schrödinger. Welke wijzigingen hierdoor de huidige valentie-opvattingen moeten ondergaan, wordt nog niet vermeld. Wel verwijst de schr. hieromtrent naar zijn Cours de Chimie (2e. ed met M. Lamirand).

Naar wij hopen, wordt ons dit gedeelte bij een tweede, even goed uitgevoerde editie van dit zeer lezenswaardige Problème etc. niet onthouden.

G. Eversmann.

* * *

662.763(022)

J. Gwosdz, Kohlenwassergas. W. Knapp, Halle (Saale) 1930, 203 pp., 59 Abbild. im Text; geh. R.M. 18.—. geb. R.M. 19.50.

Dit werkje is „Band 19” der serie Kohle-Koks-Teer. Achtereenvolgens worden behandeld: 1. Wassergaserzeugung aus bituminösen Kohlen unter weitgehender Zersetzung der Kohlenwasserstoffe, 2. idem unter Erhaltung der Kohlenwasserstoffe und mit Teerkarburierung, 3. Verstärkte Innenbeheizung des Entgasungsraumes, 4. Besondere Bauarten. Wärmewirtschaft, 5. Gewinnung eines Gases von höherem Heizwert, 6. Herstellung von Kohlenwassergas im stetigen Betrieb, 6. Wasser-

gasherstellung aus Kohlenstaub und Kohle von kleinerer Körnung.

De genoemde hoofdstukken worden grondig behandeld. Men voelt echter bij doorwerking, dat de constructieve zijde de overhand heeft. De technologie van het proces, dat zich in de generator afspeelt, wordt nagenoeg niet behandeld. Vandaar dat dit boekje meer den werktuigbouwkundige zal aantrekken dan den chemicus.

D. J. W. Kreulen.

* * *

621.744.5(022)

E. Bauer, Die Handformerei in der Eisengiesserei. W. Knapp, Halle, 1930; 94 pp., 107 Abb. br. R.M. 5.80, geb. R.M. 7.30.

De vormen der meeste gietstukken moeten met de hand worden vervaardigd. Voor de lezers van het Chemisch Weekblad, die gegoten materiaal bezigen en, naar aanleiding hiervan, met de gieterij zelf in verbinding staan, is natuurlijk een inzicht in de technische uitvoerbaarheid van een te geven opdracht van belang. Dit inzicht wordt verkregen bij doorwerking van dit boekje, dat uitvoerige inlichtingen omtrent vormkasten, vormmateriaal en het vormen zelf verstrekt.

D. J. W. Kreulen.

* * *

660(058)

Achema Jahrbuch 1928—'30, Berlin, Dechema, 1930, R.M. 10.—.

Ter gelegenheid van de Achema VI is uitgegeven het Achema Jahrbuch 1928—'30 onder redactie van Max Buchner. Het is verdeeld in een algemeen, een wetenschappelijk en een technisch-industrieel gedeelte.

Dit laatste neemt de belangrijkste plaats in en geeft een goed overzicht van de voornaamste tentoongestelde apparaten. Voor de chemische industrie kan het echter ook na de tentoonstelling welkome inlichtingen verschaffen, temeer daar het voorzien is van een uitstekend register.

J. W. Pette.

* * *

620.178.312:669(022)

H. F. Moore and F. Ver, A Study of Slip Lines, Strain Lines and Cracks in Metals under Repeated Stress, Bull. no. 208, Eng. Exp. Station, Univ. of Illinois, Urbana, 1930, 60 pp., \$ 0.35.

Door gebruikmaking van vermoeiingsproefstaven van bizonderen vorm is door de schrijvers een vernuftige methode uitgewerkt om de mechanische eigenschappen van een metaal na te gaan, wanneer dit van te voren tot zijn vermoeiingsgrens belast is geweest (fatigue damaged). Onderzocht werden Armco-ijzer, vloeijzer, chroomnikkelstaal, roestvrij staal, monel, messing en duraluminium en de invloed van de vermoeiing op de mechanische eigenschappen bleek voor de verschillende legeringen niet dezelfde is. Uit het microscopisch onderzoek der glijlijnen bleek verder, dat glijding plaats heeft in de richting der maximale schuifspanning. De vermoeiingscheuren ontstaan in dezelfde richting en de breuk heeft dus ten slotte plaats door het breken der kristallen tengevolge van deze glijding.

De resultaten van dit onderzoek zijn voor onze kennis van het gedrag van metalen bij voortdurende belasting zeer interessant.

P. Schoenmaker.

* * *

539.26:669(022)

M. C. Neuburger, Röntgenographie der Metalle und ihrer Legierungen. Sammlung chemischer und chemischer-technischer Vorträge, herausgegeben von Prof. Dr. W. Herz; Neue Folge, Heft 1. Verlag Ferdinand Enke, Stuttgart, 1929, 278 pp., R.M. 25.—

Dit is het eerste boek, waarin alle röntgenonderzoeken betreffende de roosterstructuur en de netconstanten der niet-ijzer-metalen — en zoo deze er zijn van de

allotrope modificaties — en hun legeringen, voor zoover deze onderzocht zijn, zijn verzameld. Volgens de vermelde literatuuropgaven is deze verzameling zeer volledig en tot op het jaar der uitgave bijgewerkt. Bij de legeringen zijn de resultaten vooral van belang, waar zijn aangegeven de bestaanbaarheid van mengkristallen en van intermetallische verbindingen, benevens de roosterstructuur hiervan.

Aan het einde zijn de gegevens in een tweetal tabellen verzameld, in de eerste gerangschikt naar het roostertype, in de tweede in alphabetische volgorde der elementen.

Voor röntgenologen en metallurgen is dit boek ongetwijfeld van zeer groot belang.

P. Schoenmaker.

* * *

669.136.1(022)

C. Busquet, La fabrication de la fonte malléable. Paris, Dunod, 1929, 150 pp., fr. 32.—.

Behandeld worden hierin de samenstelling en het ontstaan van smeedbaar gietijzer, de fabricatie ervan in koepeloven, vlamoven, Bessemer-converter en kroezen, in het bijzonder van het Fransche ijzer, dat met zwarte kern en het Amerikaansche en tenslotte de eigenschappen, keuringseischen en toepassingen.

Afgezien van een hoofdstuk van de theorie der grafitisatie van smeedbaar gietijzer, waarop nogal het een en ander aan te merken is en dat beter achterwege had kunnen blijven, is dit wel een van de beste en modernste boeken over het onderwerp en het bewijst, dat de schr. goed op de hoogte is van zijn vak, niet alleen in zijn eigen land, doch ook in het buitenland, speciaal Amerika.

P. Schoenmaker.

* * *

620172:621.884(022)

Tention Tests of Rivets, by W. M. Wilson and W. A. Oliver, Bull. No. 210, Eng. Exp. Station, Univ. of Illinois, Urbana, 36 pp., 1930, \$ 0.25.

Deze publicatie heeft betrekking op een systematisch onderzoek over de trekvastheid van klinknagels en den invloed daarop van verschillende factoren, nl. den vorm van den kop, de temperatuur, de lengte van het lijf en de snelheid van indrijven. Gevonden werd, dat de hoogste trekvastheid bereikt werd met gloeiend ingedreven klinknagels met ronde koppen en kort lijf. In het algemeen loopen de waarden echter weinig uiteen; zelfs bij onder zeer ongunstige omstandigheden ingedreven nagels werd de trekvastheid slechts weinig lager gevonden.

P. Schoenmaker.

* * *

669.018.21:539.26(022)

Radiography of Light Metal Alloys, by S. H. Anderson and L. Marick, Bull. No. 49, Eng. Exp. Station, Univ. of Washington, Seattle, 1928, 18 pp., \$ 0.25.

Deze publicatie heeft betrekking op het onderzoek naar de dichtheid van gietstukken van lichtmetaallegeringen (aluminium- en magnesiumlegeringen) door middel van doorstraling met Röntgenstralen¹⁾. Beschreven worden spanning, stroomsterkte, belichtingstijd, gebruik van filters en resultaten van een viertal legeringen. De publicatie, thans 2 jaar oud, is natuurlijk reeds lang door andere en betere achterhaald.

P. Schoenmaker.

¹⁾ Dus eigenlijk röntgenografie. Ook radiografie (met behulp van Ra-emanatie) wordt sinds korten tijd in Amerika toegepast, doch vereischt een andere techniek dan hier beschreven.

CHEMISCHE KRINGEN.

Haagsche Chemische Kring. Vergadering op Dinsdag 13 Januari a.s., des avonds te 8 uur, in het Zuidhollandsche Koffiehuis, Groenmarkt 37. Agenda: verkiezing van 3 bestuursleden. Voordracht van Ir. J. W. H. Adèr over „Hormonen”.

* * *

Rotterdamsche Chemische Kring. Vergadering op Maandag 19 Januari a.s., des avonds te 8 uur, in het Gebouw der H. B. S. aan den 's Gravendijkwal. Prof. Dr. P. E. Verkade zal spreken over „Vetstofwisseling bij diabetes”.

PERSONALIA, ENZ.

Te Gorssel is op 1 Januari 1931 overleden Prof. Dr. M. W. Beijerinck in den ouderdom van 79 jaren.

Aan „De ontwikkeling der Natuurwetenschappen in Nederland gedurende de laatste halve eeuw”¹⁾ ontleenen wij het volgende:

„Nederland behoort tot die landen, waarin zich reeds vroegtijdig een strooming heeft gemaifesteerd, welke zich de bestudeering der microben, los van hare toepassingen, ten doel stelt. Deze studierichting wordt ongetwijfeld geheel beheerscht door de grootsche figuur van M. W. Beijerinck. De bemoeiingen van dezen botanicus met de microbiologie namen een aanvang met zijn geslaagde isoleering van den verwekker der wortelknolletjes der Leguminosen (1888). De hierop betrekking hebbende onderzoeken werden spoedig gevolgd door fundamenteele studiën over de stofwisseling der lichtbacteriën (1889 en 1891). Een volgend zeer belangrijk resultaat was de geslaagde reincultuur van groenwieren en van de gonidiën der korstmossen (1889—1890), terwijl daarnaast studiën over verschillende gistsoorten werden verricht (o.m. ontdekking van *Schizosaccharomyces octosporus*, 1894).

„In 1895 werd aan Beijerinck de leiding opgedragen van het nieuw opgerichte Laboratorium voor Microbiologie aan de Polytechnische School (sedert 1905 Technische Hoogeschool) te Delft, waar hij tot het bereiken van den 70-jarigen leeftijd (1921) werkzaam bleef. In die periode heeft een stroom van publicaties — ten deele in samenwerking met zijn leerlingen bewerkt — het licht gezien. Hiervoor zij hier ter plaatse verwezen naar de in 1921 verschenen „Verzamelde Geschriften” (5 deelen, octavo); slechts enkele der meest belangrijke uitkomsten worden hieronder kort vermeld.

„*Spirillum desulfuricans* als oorzaak der sulfaatreductie (1896), een onderzoek later (1903) door zijn assistent A. H. van Delden voortgezet; in samenwerking met D. P. Hoyer over „azijnbacteriën” (1898); een contagium vivum fluidum als oorzaak der mozaïekziekte van de tabak (1900); over indigo-fermentatie (1899 en 1900); over erfelijke variatie en mutatie bij microben (1901, 1910, 1912 en 1917); over ureumbacteriën (1902); tezamen met A. H. van Delden: stikstofbinding door een nieuwe aerobe bacterie (*Azotobacter chroococcum*, 1903 en 1908); over *Sarcina ventriculi* (1905 en 1911); tezamen met A. Rant: gummosis der *Amygdaleae* (1906 en 1914); chemosynthese bij denitrificatie met zwavel als energiebron (1920).

„In de richting zijner onderzoeken werd in het Delftsche laboratorium voorts nog door verschillende zijner leerlingen gewerkt. In dit verband zijn behalve Van Delden te noemen: G. van Iersson Jr. (denitrificatie, aerobe aantasting van cellulose, 1902—'03), H. C. Jacobson (o.m. cultuur van groenwieren, zwavelbacteriën), N. L. Söhngen (o.m. het ontstaan en verdwijnen van methaan in de natuur, koolwaterstofoxydeerende en vetsplitsende bacteriën) en Jan Smit (melkzuurbacteriën).

Het werk van Beijerinck wordt na zijn aftreden op verschillende plaatsen voortgezet”.

* * *

Prof. Dr. A. J. Kluyver te Delft is, wegens zijn groote verdiensten op het gebied der fermentatieprocessen, benoemd tot eereid van de Société belge de Zymologie pure et appliquée.

* * *

Aan de Universiteit te Groningen zijn voor het jaar 1931 benoemd: bij de anorganische chemie als conservator Dr. I. Lifschitz, als hoofdassistent Dr. E. Rosenbohm, tot assistenten de heeren B. Th. Tjabbes en J. van Ormondt; bij de organische chemie tot hoofdassistent de heer A. E. Beute, tot assistenten de heeren K. H. Klaassens, K. J. Keuning en H. Mulder; bij de propaedeutische chemie tot assistent de heer G. Klaver; bij de

¹⁾ Leiden, S. C. van Doesburgh, 1930, 54, 55.

pharmacie tot assistenten mej. dr. IJ. v. d. Wal en de heeren L. Laberté en P. Korsten.

* *

In de gewone vergadering der leden van het Bataafsch Genootschap der Proefondervindelijke Wijsbegeerte te Rotterdam heeft op 5 Januari jl. Prof. Dr. J. Clay gesproken over „Het meten van de intensiteit van Röntgenstralen, radioactieve stralen en lichtstralen”.

* *

Van 3 tot 8 Augustus 1931 zal te Dresden het 8ste Internationale Congres voor Photographie plaats vinden. Nadere bijzonderheden verstrekt Prof. Dr. R. Luther, Wiss. Photogr. Institut der Techn. Hochschule, Dresden.

* *

De rede, getiteld „Kostprijs van elektrische energie en chemische industrie”, uitgesproken door Dr. Ir. H. Gelissen bij de aanvaarding van het ambt van buitengewoon hoogleraar aan de R.-K. Handelshoogeschool te Tilburg op 15 Dec. 1930, is thans in druk verschenen.

* *

Thirteenth Exposition of Chemical Industries, Grand Central Palace, New-York. Deze tentoonstelling zal van 4 tot 9 Mei a.s. worden gehouden. Inlichtingen verstrekt Charles F. Roth, Manager, adres: Grand Central Palace.

* *

Wij ontvingen: Mededeelingen, jaargang 1930, van het Proefstation voor de Java-suikerindustrie (Volontairstudies, verslag op het proefstation tusschen de campagnes 1929—1930). Verslag van de chemische afdeling van het Proefstation voor de Java-suikerindustrie te Pasoeroean over het jaar 1929.

* *

De American Electrochemical Society vergadert van 23 tot 25 April a.s. te Birmingham (Ala., U. S. A.). Nadere bijzonderheden verstrekt het Secretariaat, Columbia University, New-York City.

* *

Weston Fellowship in Electrochemistry. The Fellowship (\$1000) is open to candidates who have completed an undergraduate course in some college, university, or technical institution, and have received a degree from such institution. The candidate must possess marked capacity in carrying out Research in Electrochemistry. The candidate must be under the age of thirty years at the time of the award of the Fellowship. The award will be made without distinction on account of sex, citizenship, race, or residence. The award will be made for a term of one year, but the Board of Directors of the Society shall have the option in its discretion of continuing the award to the same Fellow. The successful candidate may carry out the research in Electrochemistry at any institution of learning approved of by the Board of Directors of the Society. Applications for the Fellowship for the academic year, October 1, 1931, to June 1, 1932, must be received by the Secretary of the Society before March 1, 1931. For application forms and further details apply to The Electrochemical Society, Columbia University, New York City.

* *

American Electrochemical Society. The Edward Goodrich Acheson Medal and Prize. The Edward Goodrich Acheson Gold Medal and \$1000 Prize was founded by Dr. Acheson in August, 1928. The award is made by the Society once every two years to the "person who shall have made such contribution to the advancement of any of the objects, purposes of activities of the Society". The award is made without distinction on account of sex, citizenship, race or residence.

The Electrochemical Society Prize to Young Authors. An annual prize of one hundred dollars is awarded to the author of the best paper printed in the two volumes of any year of the *Transactions* of the Society. The judges to pass upon the merits of the paper are to be the members of the Publication Committee, this Committee being at liberty to invite the opinion of members not on the Committee.

The prize is open to students and graduates, under twenty-seven years of age, at any technical school, college or university.

* *

Bond voor materialenkennis. Dezer dagen heeft te Delft onder leiding van Ir. M. E. H. Tjaden de 12e vergadering van den Bond voor materialenkennis plaats gehad. Door het bestuur

werd medegedeeld, dat het in zijn bedoeling lag, van de verschillende uit het binnen- en buitenland ontvangen boeken en tijdschriften een catalogus aan te leggen en deze te publiceren, opdat de leden van den bond deze boeken en tijdschriften ter leen zouden kunnen ontvangen.

Voorts werden in de plaats van het tot nu toe van kracht geweest zijnde reglement, ten einde voor de vereniging de Koninklijke goedkeuring aan te vragen, door het bestuur statuten en een huishoudelijk reglement ontworpen, die achtereenvolgens werden goedgekeurd.

Ter voorziening in de vacatures, ontstaan door de periodieke aftreding van de heeren Ir. M. E. H. Tjaden, Dr. Ir. E. B. Wolff en Ir. P. F. van der Wallen, die niet meer herkiesbaar waren, werden gekozen de heeren Prof. L. A. van Roijen, Ir. G. L. Tegelberg en Adr. van de Koppel.

Prof. van Nieuwenburg bracht een woord van dank aan de drie aftredenden voor het vele werk, dat zij voor den bond hadden gedaan, die in den korten tijd van zijn bestaan — nog geen vijf jaar — reeds zooveel had ondernomen. De voorzitter, voor de woorden van Prof. v. Nieuwenburg dankend, zeide, dat de bond eigenlijk wat boven zijn stand geleefd had, want hij had — hoewel slechts een vereniging met ongeveer 100 leden — niet alleen de internationale samenwerking op het gebied van de materialenkennis weer tot stand gebracht, maar tevens de Stichting voor materiaalonderzoek in het leven geroepen, waarvan verwacht mag worden, dat zij belangrijk ertoe zal bijdragen om materiaalonderzoek en vooral het researchwerk, dat bij ons te lande zooveel ten achter is bij dat in het buitenland, op het peil te brengen, waarop het behoort te staan.

Vervolgens heeft Prof. Ir. Chr. K. Visser een voordracht gehouden over het Boeton-asfalt. Spreker beschreef het eiland Boeton, gelegen ten Z.O. van Celebes, en behandelde daarna de verschillende terreinen door het gouvernement van de mijnbouw en cultures van Boeton in aannemingscontract gegeven. Het voornaamste terrein is het Kaboengkaveld, dat met een 14 KM. lange kabelbaan met de baai van Passarwodjo is verbonden. Aan die baai is een pier gebouwd, waarvoor een diepte van 12.5 M. bij laag water aanwezig is, zoodat de grootste zeeschepen aldaar kunnen innemen. Het beladen dezer schepen geschiedt door een kraan, welke verrijdbaar op de pier is opgesteld. De Boeton-asfalt is „in bulk” reeds in belangrijke hoeveelheden in Europa en in het bijzonder in ons land aangevoerd. Deze asfalt kenmerkt zich door een hoog smeltpunt en groote hardheid, zoodat olie als fluxmiddel moet worden toegepast. Zij bestaat uit rond 38 à 40 pct. bitumen en uit rond 60 pct. kalksteen, bestaande uit globegerinenschaltjes, waarvan ongeveer de helft zoodanig is verbrijzeld, dat de deeltjes als zoogen. vulstof kunnen dienst doen.

Bij vergelijking met de vulstoffen welke in de praktijk gebezigd worden bij petroleum-asfalt, steekt de fijnheid daarvan zeer gunstig af.

Dit is een der redenen, waarom Boeton-asfalt een hoogen inwendigen weerstand heeft, zoodat de daarvan gemaakte wegdekken geen golfvorming vertoonen.

De eigenaardige raatstructuur, waarin het bitumen met vulstof wordt vastgehouden door de aanwezige globegerinen, is oorzaak, dat deze wegen zeer stroef zullen zijn, hetgeen ook reeds door de praktijk is gebleken.

Spreker is van meening, dat een grover zandmengsel moet worden toegepast dan tot heden bij petroleum-asfalt gebruikelijk is, omdat daardoor de weerstand tegen volwalsen der porien tusschen de zandkorrels vermindert. Zonder twijfel ontstaan daardoor dichte en uiterst duurzame wegbedekkingen.

Vervolgens behandelde spreker een uitgebreid aantal toepassingen van Boeton-asfalt, waarvan sommige waarlijk verrassend zijn.

Met tal van schitterende beelden, waarbij zelfs tot een vergroting van 50 000 maal werd gegaan, verduidelijkt de spreker zijn voordracht, die de volle aandacht van leden van den Bond en genoodigden had.

De voorzitter dankte den spreker voor zijn interessante rede, waarop spreker een deel van den toegezwaaiden lof overbracht op zijn medewerkers W. S. Volkers en H. de Zeeuw.

's Middags hebben de leden een bezoek gebracht aan den Rijksrubberdienst, alwaar de directeur, Dr. A. van Rossem, een demonstratie heeft gehouden.

Na een korte introductie over den aard der werkzaamheden van dezen dienst, werd eerst het chemisch laboratorium bezichtigd. Aldaar werden eenige proeven vertoond over latex; de coagulatie van latex, alsmede eenige zaken in verband staand met de analyse van rubber-artikelen. Gedemonstreerd werd de bepaling van oxydatie-producten, welke een aanwijzing geven in hoeverre ge vulcaniseerde rubber in een beginstadium van

oxydatie verkeert. Ook werd melding gemaakt van het feit, dat koperverbindingen zeer schadelijk zijn voor rubber, waarvan eenige voorbeelden werden gegeven.

Vervolgens werden vulcanisatieproeven gedemonstreerd met diverse mengsels in de autoclaafpers en vervolgens de oliebad-vulcanisatie-methode. Daarbij was gelegenheid te vertoonen: het effect van gewone versnellers, ultraversnellers en speciale middelen om doorzichtige rubber te fabriceren.

Vervolgens werden trekproeven met den dynamometer van Schopper verricht.

Tenslotte werden voorbeelden gegeven van de keuring van diverse rubberartikelen, zooals rubberaderleiding, diverse soorten van slangen, rubber vloerbedekking enz.

De leden hebben met groote aandacht de uiteenzettingen van Dr. van Rossem aangehoord en de daarbij behorende proeven gevolgd, en de voorzitter heeft aan het slot hun erkentelijkheid aan den spreker overgebracht.

ONTVANGEN BROCHURES. *)

Verslag omtrent de werkzaamheden in het jaar 1929 van het Rijksbureau voor drinkwatervoorziening. Jaarverslag van het Botercontrole-station Noord-Holland te Alkmaar over het jaar 1929.

Verslagen van de Keuringsdiensten van Waren over het jaar 1929 van de gebieden: Amsterdam, Zutphen, Maastricht, Dordrecht, Groningen, Drenthe, Alkmaar, Arnhem, 's Hertogenbosch, Friesland, Utrecht, Rotterdam, Breda, Leiden, Eindhoven, 's Gravenhage. Verslagen van de Kaascontrolestations over het jaar 1929 van: Alkmaar, Zuid-Holland, Brabant, Zuid-Holland (volvet), Friesland. Verslagen van de Botercontrolestations over het jaar 1929 van Alkmaar, 's Gravenhage, Friesland.

Statistiek van voortbrenging en verbruik. Over het jaar 1928: Ledernijverheid (vervolg), Papierfabrieken. Over het jaar 1929: Binnenlandsch verbruik van bier en afzet der brouwerijen, Meelfabrieken, Aardappelmeel en verwante producten, Zeepnijverheid, Cacao- en chocoladenijverheid, Rubbernijverheid, Margarinefabrieken.

Nederlandsch Instituut voor Efficiency, Verslag van het bestuur over het jaar 1929; Korte beschrijving van het Instituut; Discussieverslagen Efficiency-dagen 1929; C. H. v. d. Leeuw, Bouw eener nieuwe fabriek; E. Hijmans, Transport diagrammen voor massavervoer boven en onder grond; A. M. Groot, Is de brutowinst, uitgedrukt in procenten van den kostprijs, maatstaf voor de vergelijking van de winstgevendheid van verschillende producten? De dicteermachine als hulpmiddel bij het opnemen en weergeven van het gesproken woord; A. Mey, Budgetcontrole, hare verhouding tot het budget der gemeenschapshuishouding en hare toepasbaarheid bij gemeenschapsbedrijven en -diensten; P. Sollier, Industrie et médecine; J. M. C. Muller, De organisatie van het tekeningenarchief; B. Bölger, De sociale betekenis der rationalisatie; P. Bernege, L'importance sociale de l'efficiency menagère; B. Gratama, Efficiency der normalisatie; J. Alingh Prins, In hoeverre is efficiency mogelijk bij overheidsbeheer?

TER BESPREKING ONTVANGEN BOEKEN.

- H. Vogel und A. Georg, Tabellen der Zucker und ihrer Derivate; Berlin, J. Springer, 1931, 663 blz.
 Deutsches Bergbau-Jahrbuch, 22. Jahrgang, bearb. von H. Hirz und W. Pothmann, Halle, W. Knapp, 1931, 403 blz.
 H. Caron & D. Raquet, Tableaux d'analyse chimique qualitative; Paris, Librairie Vuibert, 1930, 2ième édition, 81 blz.
 A. T. Henrici, Molds, yeasts, and actinomycetes (A. handbook for students of bacteriology) London, Chapman & Hall, 1930, 296 blz.
 G. de Clercq, Brandstoffenjaarboek 1931; G. L. Loos & Co., Amsterdam, 234 blz.
 A. Eibner, Das Oeltrocknen, ein kolloider Vorgang aus chemischen Ursachen. Allg. Industrie-Verlag, Berlin, 241 blz.
 F. Emich, Mikrochemisches Praktikum, 2. Aufl.; J. F. Bergmann, München, 1931, 157 blz.
 W. Plücker, Untersuchung der Nahrungs- und Genussmittel (Allgemeine Methoden); Urban & Schwarzenberg, Berlin, 1931, 1046 blz.
 W. Plücker, Tabellen- und Rechenbuch für Nahrungsmittelchemiker; Urban & Schwarzenberg, Berlin, 1931, 231 blz.
 British Chemicals and their Manufacturers, 1931; the Association of British Chemical Manufacturers, London, 405 blz.

*) Worden gaarne aan belangstellenden in eigendom afgestaan.

Official directory of the British Chemical Plant Manufacturers' Association 1931; Brit. Chem. Plant Manufact. Assoc., London, 151 blz.

F. G. Straub, Embrittlement in boilers; Univ. of Illinois, Urbana, 128 blz.

CORRESPONDENTIE, ENZ.

S. te W. H. H. Mitchell & F. S. Harmilton, The biochemistry of the amine acids, is reeds besproken in den vorigen jaargang op blz. 104.

L. te 's G. Het *corrosie-onderzoek* als onderdeel van het programma der Stichting voor Materiaalonderzoek vindt U vermeld op blz. 688 van den vorigen jaargang.

J. te R. Het Chem. Weekblad publiceert, naast verhandelingen over oorspronkelijke onderzoeken, ook verzamelreferaten, overzichten en beschouwingen over verschillende onderwerpen, opstellen van *chemisch-paedagogischen aard*, mededeelingen over laboratoriummethoden en *lesproeven*, enz. enz.

S. te S. Candidaten in de wis- en natuurkunde bezitten thans geen enkele onderwijsbevoegdheid noch voor de H.B.S. 3 j.c., noch voor het gymnasium.

R. te A. De rubriek der boekbesprekingen helpt o.a. hen, die niet gemakkelijk op de hoogte kunnen blijven van den vooruitgang van dat gedeelte der chemie, hetwelk hun in het bijzonder interesseert, aan titels van boeken op dat gebied. Zij kunnen deze koopen, leenen of ter bespreking aanvragen. Hoe uitgebreider deze rubriek wordt, des te nuttiger wordt zij voor velen. Vandaar ook het telkens herhaalde verzoek, om de titels van nieuwe boeken op te geven (met de adressen der uitgevers).

B. te D. Inlichtingen in zake *Efficiency in de chemische industrie* zal het Nederl. Instituut voor Efficiency, Beursgebouw, Kamer 23, Amsterdam, U stellig kunnen verschaffen.

P. te G. Over de bereiding van citroenzuur (ook die door gisting) zie bijv. Ullmann's Enzyklopädie der techn. Chemie, 2de druk, III, 440-449, en de daar aangehaalde literatuur.

Men vraagt literatuur over extractie van tabak ter verkrijging van nicotine en nicotine-arme tabak; ook literatuur over tabaksaus.

Formulieren voor het voorstellen van nieuwe leden zijn op aanvraag verkrijgbaar aan het Secretariaat der Nederl. Chem. Vereeniging; Haarlem, 100 Verspronckweg.

Formaat. Op verzoek zullen in het vervolg zooveel mogelijk de afmetingen der besproken boeken in de recensies worden vermeld. Men wordt dringend verzocht in de nog in te zenden besprekingen deze afmetingen op te nemen of haar in de drukproeven in te voegen.

Ledenlijst. Met het oog op de bewerking van de *nieuwe ledenlijst* wordt den leden *dringend verzocht* alle veranderingen, die men in de oude lijst wenscht aangebracht te zien en waarvan men vermoedt, dat zij nog niet ter kennis van den Secretaris der Nederlandsche Vereeniging zijn gekomen, te zenden aan zijn adres: Haarlem, Verspronckweg 100.

VRAAG EN AANBOD.

Ter overneming aangeboden:

Z. physik. Chem. 1-30, geb.
 Compt. rend. 126-151, ingenaaid.
 Ann. Inst. Pasteur 12-19, geb.
 Kolloid-Z. 40 t/m. 53.

Ter overneming gevraagd:

Een polarimeter of saccharimeter.

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