

CHEMISCH WEEKBLAD

ORGAAN VAN DE NEDERLANDSCHE CHEMISCHE VEREENIGING

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

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

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

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

INHOUD: Mededeelingen van het Secretariaat. — Agenda van Vergaderingen. — Zomervergadering der Nederlandsche Chemische Vereeniging. — Oproep voor het Analystexamen Diploma C, te houden in Juni—Juli 1943. — Examens en diploma's voor materiaallaboranten. — Contributie 1943. — Dr. C. M. van Battum, Berekening van homogene evenwichten met behulp van statistische methodes. I. — Ir. A. W. van Seters, Verslag van de vergadering der sectie voor Bedrijfschemie, gehouden op 18 December 1942 te Amsterdam. — Boekaan-kondigingen. — Chemische Kringen. — Ontvangen boeken. — Correspondentie. — Bond voor Materialenkennis. — Onderlinge hulpverlening van wetenschappelijke laboratoria. — Aangeboden betrekkingen, werk, subsidies, enz. — Gevraagde betrekkingen. — Vraag en Aanbod.

MEDEDEELINGEN VAN HET SECRETARIAAT DER NEDERLANDSCHE CHEMISCHE VEREENIGING

(Van Alkemadelaan 9, 's-Gravenhage, telefoon 776480, postrekening 7680).

Nieuwe leden.

De in het Chemisch Weekblad van 27 Februari j.l. onder 104 en 105 genoemde candidaat-leden zijn thans aangenomen als buitengewoon en gewoon lid.

VERBETERINGEN EN AANVULLINGEN VAN DE LEDENLIJST 1941.

- Blz. 33: Bruyl (Mej. Dra. M.) wordt
 „ 69: Moltzer → Bruyl (Mevrouw Dra. M.), zie Moltzer (Drs. F.).
 „ 39: Domingo (Ir. W. R.), Kampen, Bodemkundig labora-torium van den N.O. polder.
 „ 74: Ouwehand (F. N. J.), chem. cand., Leiden, Lorentz-kade 53.
 „ 79: Roelfzema (Dr. H.), Hilversum, Johan Geradtsweg 92.
 „ „: Roelofs Heyrmans (Ir. J.), Gouda, Krugerlaan 127, scheik. b. T. P. Viruly en Co's stoomzeepziederij de Hamer N.V.
 „ 84: Schuijl (Drs. J. W.), Doetinchem, Thorbeckestraat 17.
 „ 87: Stenfert Kroese (H. A.), chem. cand., Rotterdam-C., Mathenesserlaan 275.

Dr. T. VAN DER LINDEN,
den Haag, telefoon 721636 (na 5 uur n.m.).

Agenda van Vergaderingen.

- 1 Mei. Interacademiaal Sterrekundig Colloquium en Verga-dering van de Astronomenclub. Voor het volledige programma zie Chem. Weekblad, pg. 181.
 7 „ Amsterdamsche Chemische Kring (Amsterdam): Dr. J. van der Lee, Eenige grepen uit onderzoekingswerk in verband met de bereiding van het hedendaagsche brood. Zie Chem. Weekblad, pg. 215.
 8 „ Nederlandsche Natuurkundige Vereeniging (Delft): Wetenschappelijke vergadering. Voor het volledige programma zie Chem. Weekblad, pg. 193.

- 13 Mei. Derde lezing van Dr. P. H. Hermans, De heden-daagsche stand van het wetenschappelijke cellulose-onderzoek. Zie Chem. Weekblad, pg. 131 en 191.
 14 „ Bond voor Materialenkennis (Hengelo): Prof. Dr. Ir. W. F. Brandsma, Warmtebehandeling van ijzer en staal. Zie Chem. Weekblad, pg. 216.

Zomervergadering der Nederlandsche Chemische Vereeniging.

Om dezelfde redenen als het vorige jaar, nl. de moeilijkheden wat betreft reizen, logies, enz., heeft het Algemeen Bestuur besloten ook dit jaar de zomervergadering in Utrecht te houden. De vergadering is, behoudens goedkeuring der autoriteiten, voorloopig vastgesteld op Donderdag 22 Juli, in het organisch-chemisch laboratorium der Universiteit. Des morgens vindt de Algemeene Vergadering plaats, de middag is beschikbaar voor sectievergaderingen.

Oproep voor het Analystexamen Diploma C, te houden in Juni—Juli 1943.

Aanvullend en 2e gedeelte in 1943.

Aanmeldingen voor het aanvullend examen in physiologische chemie, bacteriologie en desinfectieel en voor het tweede ge-deelte van het examen van klinisch analyst kunnen tot Dinsdag 25 Mei a.s. geschieden bij den Secretaris der Centrale Commissie voor het Analystexamen, van Alkemadelaan 9, 's-Gravenhage.

Aangiften voor het aanvullend examen moeten vergezeld gaan van:

1. het getuigschrift algemeen analystexamen, 1e gedeelte;
2. opgaaf van de personen, die de(n) candidaat voor het examen hebben opgeleid;
3. een verklaring omtrent den duur der practische opleiding, onderteekend door de(n) gene(n), onder wier (wiens) onmid-dellijke leiding de candidaat heeft gewerkt;
4. storting van f 10.— op postrekening No. 173900 van de Centrale Commissie voor het Analystexamen van de Nederl. Chem. Vereeniging te 's-Gravenhage.

Aangiften voor het Klinisch analystexamen, 2e gedeelte, moeten vergezeld gaan van:

1. het getuigschrift algemeen analystexamen, 1e gedeelte;
2. het getuigschrift van met goed gevolg afgelegd aanvullend examen;
3. een verklaring omtrent den opleidingsduur (tenminste één jaar) en omtrent den aard der verrichte werkzaamheden, onderteekend door de(n) gene(n) onder wier (wiens) onmid-dellijke leiding de candidaat heeft gewerkt;
4. storting van f 20.— op bovengenoemde postrekening.

Betaling van het examengeld anders dan door storting op genoemde postrekening is niet toegestaan.

's-Gravenhage,
Van Alkemadelaan 9.
Telef. 776480.

Secr. Centr. Comm. v/h
Analystexamen.

Examens en Diploma's voor Materiaallaboranten.

Op initiatief van den Bond voor Materialenkennis is door dezen Bond en de Nederlandsche Chemische Vereeniging overeengekomen om aan de sinds jaren afgenomen examens voor analyst in onderzoeks- en bedrijfslaboratoria, in wetenschappelijke laboratoria en in laboratoria voor klinisch onderzoek, op dezelfde leest geschoeide examens voor **hulpkrachten bij instellingen voor mechanisch en physisch materiaalonderzoek** (materiaallaboranten) toe te voegen. De regeling dezer examens zal op dezelfde wijze als dit voor de analystexamens plaats vindt, geschieden door het Bureau der Ned. Chem. Vereeniging te 's-Gravenhage.

Degenen, die het **diploma voor materiaallaborant** wenschen te behalen, dienen zich aan de volgende examens te onderwerpen.

1e. Een **materiaallaborantsexamen, 1e gedeelte**, dat dezelfde vakken omvat als het algemeen analystexamen, 1e gedeelte, met slechts dit verschil, dat de eischen voor het vak scheikunde eenvoudiger zullen zijn.

De eischen voor toelating tot dit examen zijn gelijk aan die voor het Algemeen Analystexamen, 1e gedeelte, d.w.z. dat aan dit examen hetzelfde **examen naar de algemeene ontwikkeling** verbonden is voor die kandidaten, die niet over de diploma's, die vrijstelling voor dit examen geven, beschikken.

Alle bepalingen, die voor het Algemeen Analystexamen, 1e gedeelte, gelden, zijn voorts eveneens van kracht voor het materiaallaborantsexamen, 1e gedeelte.

Het examen wordt tegelijk met het Algemeen Analystexamen, 1e gedeelte, en door dezelfde commissies afgenomen.

2e. Een **aanvullend materiaallaborantsexamen, 1e gedeelte**.

Tot dit examen worden toegelaten zij, die met gunstigen uitslag het algemeen analystexamen, 1e gedeelte, of het hierboven genoemde materiaallaborantsexamen, 1e gedeelte, hebben afgelegd.

Het examen, dat geheel mondeling wordt afgenomen, omvat de vakken wiskunde, mechanica, machinebouw, bemonsteren en foutenleer, de laatste twee op een zeer elementaire basis.

3e. Een **materiaallaborantsexamen, tweede gedeelte**.

Zij, die met goeden uitslag het aanvullend materiaallaborantsexamen, 1e gedeelte, hebben afgelegd en ten minste twee jaar praktisch werkzaam zijn geweest op een daartoe geschikt geacht laboratorium, worden toegelaten tot het materiaallaborantsexamen, tweede gedeelte.

Evenals dit bij het chemisch analystexamen voor diploma IIA het geval is, is de examenstof voor het materiaallaborantsexamen in verschillende groepen ingedeeld. Deze groepen zijn elk weer onderverdeeld in eenige (meestal 2 of 3) subgroepen.

De groepen zijn:

1. Bitumineuze bouwstoffen.
2. Bouwmaterialen.
3. Electrotechnische materialen.
4. Hout.
5. Metalen.
6. Rubber.
7. Textielstoffen (vezels, garens, weefsels, celstof, papier, karton, films).
8. Verf.

De examinandus zal een keuze moeten doen uit de subgroepen, waarvoor bepaalde regels nog zullen worden gegeven. Over de stof der gekozen subgroepen zal hij zoowel praktisch als theoretisch worden geëxamineerd. Het theoretische gedeelte zal tevens omvatten: Theoretische vakkennis, Kennis van de beproevingsapparaten, Warenkennis, Foutenleer en Bemonsteren, voor zooverre deze op de gekozen subgroepen betrekking hebben.

Het examen zal twee dagen in beslag nemen.

Ten einde ook de gelegenheid te scheppen een diploma te verwerven, dat betrekking heeft zoowel op het chemische als op het mechanische onderzoek van bepaalde materialen — men denke bijv. aan het chemische en mechanische onderzoek van metalen — zal ingesteld worden:

4e. Een **gemengd laborantsexamen, 2e gedeelte**.

De keuze der groepen, aan den eenen kant uit die voor het analystexamen voor diploma IIA, aan den anderen kant uit die voor het materiaallaborantsexamen, 2e gedeelte, zal nog nader worden geregeld.

Het materiaallaborantsexamen, 1e gedeelte, en het aanvullend materiaallaborantsexamen, 1e gedeelte, zullen voor de eerste maal afgenomen worden in de eerste helft van 1944.

Wat het materiaallaborantsexamen, 2e gedeelte, betreft, als overgangsmaatregel zal nog in het najaar van 1943 aan bepaalde kandidaten die reeds verscheidene jaren in de praktijk als materiaallaborant werkzaam zijn en den leeftijd van 30 jaar hebben bereikt de gelegenheid worden geboden zich aan dit examen te onderwerpen. Zij zullen daarbij vrijgesteld zijn van het afleggen van het materiaallaborantsexamen, 1e gedeelte, terwijl de vakken van het aanvullend examen, het tweede examen dus, geëxamineerd zullen worden tegelijk met het theoretische materiaallaborantsexamen, 2e gedeelte. Op dezelfde wijze zal dit materiaallaborantsexamen, 2e gedeelte, dan afgenomen worden aan kandidaten, die in het bezit zijn van het diploma algemeen analystexamen, 1e gedeelte, en aan den voor den practijkstijd gestelden eisch hebben voldaan.

Als verdere overgangsmaatregel zal nog gedurende één of twee jaar aan boven bedoelde jarenlang in de practijk werkzame materiaallaboranten vrijstelling van het materiaallaborantsexamen, 1e gedeelte, verleend kunnen worden.

Door den Bond voor Materialenkennis zullen voor die groepen van het materiaallaborantsexamen, 2e gedeelte, waarvoor de stof sterk over verschillende studieboeken verspreid ligt, **handleidingen** uitgegeven worden. Ook voor de vakken „Bemonsteren” en „Foutenleer”, vereischt voor het aanvullend materiaallaborantsexamen, 1e gedeelte, zijn korte handelingen samengesteld.

Examenprogramma, bevattende de eischen voor bovenbeschreven examens en de voorwaarden voor deelneming, zal nog nader worden bekend gemaakt. Voor alle overige inlichtingen betreffende deze examens wende men zich tot het Secretariaat der Ned. Chem. Vereeniging, van Alkemadeaan 9, 's-Gravenhage of tot het Secretariaat van den Bond voor Materialenkennis, Haringvlietstraat 1, I, Amsterdam-Z.

Amsterdam April 1943.
Den Haag

Bond voor
Materialenkennis.

Nederlandsche
Chemische Vereeniging.

Contributie 1943.

De leden, die hun contributie voor het loopende jaar nog niet hebben voldaan, worden dringend uitgenoodigd, het verschuldigde bedrag zoo spoedig mogelijk op postrekening 7680 van de Ned. Chem. Ver. te 's-Gravenhage te doen overschrijven. Men bespaart de administratie hierdoor veel werk en zichzelf inningskosten.

Op verzoek kan uitstel van betaling (tot uiterlijk 31 December a.s.) worden verleend; hun, die hiervan gebruik wenschen te maken, wordt echter verzocht, dit vóór 1 Juni a.s. — met vermelding van het vermoedelijke tijdstip van betaling — aan ondergeteekende mede te deelen. Zijn de kwitanties ter inning aan de post afgegeven, dan kan geen uitstel meer worden toegestaan.

De contributie bedraagt voor gewone leden in Nederland, voor zoover aan hen geen reductie op de contributie is verleend, f 15.—; voor buitengewone leden f 10.—; voor huisgenoot-leden f 5.—; vóór leden in het buitenland f 17.—. Een abonnement op het Recueil kost voor alle gewone leden f 6.—, voor de buitengewone leden f 4.— extra.

Dr. G. J. VAN MEURS, Penningmeester.

(Correspondentie-adres: Secretariaat Ned. Chem. Ver., Van Alkemadeaan 9, den Haag).

Aangeboden betrekkingen

en

Gevraagde betrekkingen.

Zie blz. 216.

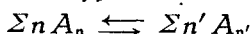
541.122.4.001.2
BEREKENING VAN HOMOGENE GASEVEN-
WICHTEN MET BEHULP VAN
STATISTISCHE METHODEN, I,

door

C. M. VAN BATTUM.

§ 1. *Inleiding.*

De resultaten van metingen van homogene gas-evenwichten van het type:



kunnen goed worden weergegeven door een vergelijking van de gedaante¹⁾:

$$\ln K_p(T) = \frac{-\Sigma n W(T_0)}{RT} + \frac{\Sigma n S(T_0)}{R},$$

waarin $\Sigma n W(T_0)$ gelijk is aan de omzettingswarmte bij één atmosfeer druk bij een temperatuur $T_0^\circ \text{K}$, gelegen ongeveer midden in het meetgebied, en $\Sigma n S(T_0)$ voorstelt de omzettingsentropie bij $T_0^\circ \text{K}$ en een druk van één atmosfeer. Als men nu zonder evenwichtsmetingen te verrichten, de ligging van een homogeen gasevenwicht wil voorspellen, dan moet men de grootte van omzettingswarmte en omzettingsentropie kennen. De omzettingsenergie bij $T_0^\circ \text{K}$ kan men te weten komen uit het verschil in verbrandingswarmte van de reagerende stoffen in rechter- en linkerlid der reactievergelijking. Practisch gaat men dan zoo te werk, dat men de omzettingswarmte bepaalt bij 298.1°K en hieruit de omzettingsenergie bij de gewenste temperatuur T_0 berekent met behulp van de betrekking:

$$\Sigma n W(T) = \Sigma n W(298.1) + \int_{298.1}^{T_0} \Sigma n c_p dT + \Sigma n Q$$

(alles bij $p = 1$ atmosfeer),

waarin $\Sigma n Q$ het verschil der omzettingswarmten in rechter- en linkerlid der reactievergelijking voorstelt bij eventueel optredende enantiotrope omzettingen en waarin $\Sigma n c_p$ het verschil in soortelijke warmte bij constanten druk voorstelt van de stoffen in rechter- en linkerlid der reactievergelijking.

Ook voor den entropie-term beschikt men over een „calorische” methode, om haar te bepalen. Men kan nl. voor de entropie van een homogene enkelvoudige stof schrijven:

$$S(T_0) = S(o) + \int_0^{T_1} \frac{c_p}{T} dT + \frac{Q_1}{T_1} + \int_{T_1}^{T_2} \frac{c_p}{T} dT + \frac{Q_2}{T_2} + \int_{T_2}^{T_0} \frac{c_p}{T} dT$$

(alles bij $p = 1$ atmosfeer).

waarin Q_1 en Q_2 voorstellen de smeltwarmte resp. de kookwarmte en T_1 en T_2 voorstellen de smelttemperatuur resp. de kooktemperatuur. (In deze vergelijking

is de term: $\int_0^T \frac{c_p}{T} dT$ slechts een gedachtefictie).

Kiest men nu in overeenstemming met het warmte-theorema van Nernst den term $S(o)$ gelijk aan nul, dan kan men dus uitsluitend uit calorische metingen de entropie bij $T_0^\circ \text{K}$ vinden. Deze methode is oogenschijnlijk geheel correct; men dient echter met het volgende rekening te houden: De metingen van de soortelijke warmten strekken zich meestal niet verder uit dan tot 15 à 20 graden boven het absolute nulpunt; men is nu gedwongen de curven, die het verloop van c_p als functie van T aangeven, te extrapoleren naar $T = 0^\circ \text{K}$. Dit nu is in 't algemeen niet gerechtvaardigd, het is zeer wel mogelijk, dat de aanvankelijk met dalende temperatuur monotoon afnemende soortelijke warmten bij 1 à 2°K weer gaan stijgen, hetgeen, gezien de lage temperatuur, een flinke bijdrage in de entropie kan beteekenen. Juist in verband met deze onzekerheden is het zeer aangenaam, dat men over een methode beschikt, die ons in staat stelt, de entropie van een stof uit te drukken in grootheden, die karakteristiek zijn voor de afzonderlijke moleculen dier stof.

Men ziet direct, dat deze methode gebaseerd moet zijn op een of ander postulaat, aangezien de entropie, behoudens een additieve constante, in de thermodynamica zuiver phenomenologisch ingevoerd is, zoodat uit de definitie geen enkel verband met karakteristieke molecuulconstanten kan worden afgeleid.

Het bestaansrecht van deze theorie wordt dan ook, zooals bij alle theorieën, uitsluitend gewaarborgd door het feit, dat de gevolgtrekkingen, waartoe ze aanleiding geeft, in overeenstemming zijn met experimenteel verkregen feiten.

We zullen in het volgende trachten, een schetsmatig overzicht te geven van de gedachten, die aan deze theorie ten grondslag liggen.

§ 2. *De klassieke statistische mechanica.*

Een hoeveelheid gas, waarvan de moleculen alle gelijke snelheid hebben, heeft de neiging over te gaan in een toestand, waarvan de snelheidsverdeling der moleculen beantwoordt aan die van Maxwell.

Als we ons denken, dat dit proces zich afspeelt in een ruimte, waarvan de wanden de er op vallende moleculen volkomen elastisch reflecteeren, dan blijft gedurende de geheele gebeurtenis de energie der gasmassa constant, zoodat de entropie moet veranderen, en wel toenemen. Dit feit suggereert ons de mogelijkheid, door het zich afspelende proces met behulp van de methodes der klassieke mechanica voor ieder molecuul na te gaan, een relatie te vinden tusschen den toestand, waarin de gasmoleculen zich bevinden, en de entropie van het gas als geheel. Nu is het wel op het eerste gezicht duidelijk, dat een dergelijke analyse van de zich tusschen $\approx 10^{24}$ moleculen afspelende elementaire processen een hopelooze taak is. Zelfs al zouden we de beginvoorwaarden kennen, er vinden in een fractie van een seconde zooveel botsingen plaats, dat de berekeningen niet meer te overzien zijn. Bovendien is het in het algemeen onmogelijk, de beginvoorwaarden aan te geven, daar men op een bepaald tijdstip nooit precies het geheele complex van coördinaten en impulsen der moleculen kent. We zullen blijkbaar, als we iets willen bereiken, de zaak moeten vereenvoudigen, in dien zin, dat we, omdat de berekeningen

¹⁾ F. E. C. Scheffer, Verslag. Akad. Wetenschappen Amsterdam 21, 1134 (1913); 25, 592 (1916); Proc. 15, 1109 (1913); 19, 636 (1916).

voor de afzonderlijke moleculen te gecompliceerd zijn, overgaan tot de beschouwing van het *systeem* als geheel, en, omdat we de *beginvoorwaarden* niet kennen, overgaan tot de bestudeering van het *gemiddelde gedrag* van een groote verzameling, een z.g. *ensemble* van systemen, gelijksoortig met het systeem welker eigenschappen we nader wenschen te leeren kennen.

De systemen, die het ensemble opbouwen, denken we ons verdeeld over allerlei toestanden, in elk waarvan coördinaten en impulsen van elk der moleculen afzonderlijk een zeer nauwkeurig bepaalde waarde hebben (z.g. microtoestanden) en die beantwoorden aan één zelfden macrotoestand van het systeem, dat we wenschen te bestudeeren.

De systemen van het ensemble kunnen we ons ook voorstellen als „momentopnamen” van de stof die we willen beschouwen: met iederen microtoestand van de stof correspondeert een systeem van het ensemble.

In verband hiermede zegt men, dat het ensemble *representatief* is voor een stofmassa in een bepaalden macrotoestand.

Zooals we reeds opmerkten, vervangen we de bestudeering van het gedrag van een enkele stof, door een studie van het gemiddelde gedrag van het representatieve ensemble. De rechtvaardiging voor deze handelwijze kunnen we ontleenen aan het feit, dat het gedrag van een stof in een of anderen macrotoestand, onderworpen is aan zeer bepaalde wetten, onafhankelijk van den microtoestand, waarin de stofmassa zich op een bepaald moment bevindt.

De mechanica, die met behulp van een representatief ensemble een stof beschrijft, die opgebouwd is uit zeer vele deeltjes, noemt men „statistische mechanica”.

We moeten nu allereerst nader overwegen, aan welke voorwaarden een ensemble moet voldoen, opdat het een stof in een bepaalden toestand representeert. Om de formuleering van dergelijke voorwaarden te vergemakkelijken, voert men in de statistische mechanica het begrip *fasenruimte* of γ ruimte in. De γ ruimte van een hoeveelheid stof is een veel-dimensionale ruimte, waarvan het dimensiegetal gelijk is aan het totale aantal vrijheidsgraden van de stof. Bestaat de hoeveelheid stof uit n moleculen, en heeft ieder molecuul $2f$ vrijheidsgraden²⁾, dan is het dimensiegetal der γ ruimte gelijk aan $2fn$. Gebruikt men nu ieder der $2fn$ assen als coördinaat voor één enkelen vrijheidsgraad, dan kan men blijkbaar een microtoestand, waarin een bepaalde hoeveelheid stof verkeert, weergeven door één enkel beeldpunt in de fasenruimte, zoodat een ensemble, bestaande uit N systemen, weergegeven wordt door een zwerm van N beeldpunten in de γ ruimte. We definiëren de dichtheid ρ der beeldpunten in de fasenruimte als het aantal punten δN per veeldimensionaal volume-element δv : blijkbaar geldt de relatie:

$$\int \rho dv = N$$

waarbij geïntegreerd moet worden over de geheele γ ruimte.

Nu weten we, dat in een gas of vloeistof door botsingen tusschen de moleculen voortdurend energie

²⁾ nl.: f z.g. gegeneraliseerde coördinaten, en de f toegevoegde impulsen.

wordt overgedragen van den eenen vrijheidsgraad op den anderen, hetgeen beteekent, dat het beeldpunt in de fasenruimte met den tijd van plaats verandert. Beschouwen we nu de wolk van beeldpunten, die een ensemble van systemen representeert, dan zal in het algemeen ook de dichtheid van de beeldpunten in een vast volume-element der γ ruimte een functie van den tijd zijn.

Als we nu een stof beschouwen, die in thermodynamisch evenwicht verkeert, zoodat de macroscopische eigenschappen van het systeem niet met den tijd veranderen, dan zal men van het representatieve ensemble in de eerste plaats verlangen, dat de dichtheid der beeldpunten in ieder vast volume-element der γ ruimte onafhankelijk is van den tijd. Men zegt dan, dat het representatieve ensemble in *statistisch evenwicht* verkeert. Door de strooming der punten in de fasenruimte na te gaan, kan men afleiden, dat ieder ensemble, waarvan bekend is, dat de dichtheid der beeldpunten ρ alleen afhangt van de energie der afzonderlijke systemen³⁾, in statistisch evenwicht verkeert.

In de tweede plaats verlangt men, dat het representatieve ensemble zoodanige structuur heeft, dat het beantwoordt aan de gedeeltelijke kennis, die we van de te bestudeeren stof hebben. Dit beteekent bijvoorbeeld, dat we een stofmassa, die *volkomen geïsoleerd* is van zijn omgeving, en waarvan bekend is, dat de energie ligt tusschen E en $E + \Delta E$, zullen representeren door een ensemble, waarvan de beeldpunten in de γ ruimte *gelijmatig* verdeeld zijn over het volume, dat beantwoordt aan energieën, gelegen tusschen E en $E + \Delta E$, en waarvan de dichtheid der beeldpunten buiten dit volume gelijk is aan nul.

De vraag kan nu nog rijzen, waarom in dit geval de verdeling in het volume der fasenruimte, bepaald door E en $E + \Delta E$, *gelijmatig* moet zijn.

Men kan deze vraag als volgt beantwoorden: Als men van een stof, waarvan de energie ligt tusschen E en $E + \Delta E$, de impulsen en coördinaten van alle moleculen zou kunnen meten, dan zou men de plaats van het beeldpunt in de γ ruimte kunnen aangeven. Men veronderstelt nu, dat geen enkele bepaalde combinatie van impulsen en coördinaten waarschijnlijker zou zijn dan een andere combinatie. Dit beteekent, dat de kans, een beeldpunt in een volume-element te vinden, dat beantwoordt aan een energie tusschen E en $E + \Delta E$, voor alle beschikbare even groote elementen gelijk is. Wanneer nu ons representatief ensemble beantwoordt aan de kennis, die we van onze stof bezitten, dan moet dus, bij willekeurig trekken van een systeem uit het ensemble, de kans op iedere bepaalde combinatie van impulsen en coördinaten even groot zijn, d.w.z. de dichtheid waarmee de beeldpunten verdeeld zijn in het beschikbare volume der fasenruimte moet constant zijn.

Dit alles berust op de hypothese, dat alle volume-elementen der fasenruimte een gelijke a-priori-waarschijnlijkheid hebben en met recht kan men deze hypothese aanzien als een der fundamenteen der klassieke statistische mechanica⁴⁾.

³⁾ Mits de energie van ieder systeem constant is, dus bij z.g. conservatieve systemen.

⁴⁾ De hypothese, dat iedere impuls- en coördinaat-combinatie even waarschijnlijk is, is in het geheel niet in tegenspraak met de bekende uitspraak der kinetische gastheorie, dat een bepaalde impulsverdeling (i.c. de Maxwellsche verdeling) de meest

§ 3. *Het kanonieke ensemble.*

We zijn nu in staat, een representatief ensemble te construeeren voor een stof, die in *temperatuur-evenwicht*⁵⁾ verkeert met zijn omgeving (bijv. een groot warmtereservoir). We weten, dat de dichtheid ρ van de beeldpunten een zuivere functie moet zijn van de energie E van de afzonderlijke systemen, hetgeen we formuleren in de vergelijking:

$$\rho = f(E) \dots \dots \dots (1)$$

Om het functioneele verband tusschen ρ en E nader te bepalen, gaan we na wat er gebeurt, als een stof in temperatuur-evenwicht verkeert met een warmtereservoir.

De warmte-uitwisseling tusschen stof en reservoir komt tot stand, doordat de moleculen van reservoir en stof bij botsing tegen den scheidingswand een deel van hun energie aan dezen wand afstaan. Dit beteekent, dat de energie U van de stof niet precies constant kan zijn, maar kleine schommelingen (z.g. fluctuaties) moet vertoonen om een gemiddelde waarde. Als we nu de stof een tijdlang zouden beschouwen, dan zouden we zien, dat de tijd, gedurende welke de stof een bepaalde energie U heeft, grooter is, naarmate de afwijking van de gemiddelde (thermodynamisch gedefinieerde) energie $\bar{U}$ kleiner is, en omgekeerd. De kans om bij meting van de energie op een bepaald oogenblik, een waarde te vinden, die sterk afwijkt van de gemiddelde energie $\bar{U}$, is dus zeer klein.

Als nu een ensemble onze stof representeert, dan moet het zoodanige structuur hebben, dat de kans P , om bij willekeurig trekken van een systeem uit het ensemble, een systeem te vinden met energie E (ongeacht den microtoestand waarin het systeem verkeert), zeer veel kleiner wordt naarmate E sterker afwijkt van $\bar{U}$, en maximaal wordt voor $E = \bar{U}$. We moeten dus ρ als functie van E zoodanig kiezen, dat P een scherp maximum vertoont bij $E = \bar{U}$ en steil afvalt voor $E > \bar{U}$ en $E < \bar{U}$. Een functie, die aan dezen eisch voldoet, is:

$$\rho = N e^{(F-E)/\Theta} \dots \dots \dots (2)$$

waarin F en Θ constanten zijn voor het geheele ensemble, en waarin E weer voorstelt de energie van de afzonderlijke systemen. Een ensemble, waarvan de

waarschijnlijke is. Immers, de Maxwellsche verdeling correspondeert niet met een enkel volume-element der phasenruimte, maar met een groot aantal dezer elementen, die men verkrijgen kan door de moleculen van het gas te permuteeren over de beschikbare energie-niveaux; het is juist dit groote aantal cellen in de phasenruimte, tezamen met de hypothese der gelijke a-priori waarschijnlijkheden voor ieder volume-element der γ -ruimte, dat maakt, dat de Maxwellsche verdeling waarschijnlijker is dan welke andere verdeling ook.

⁵⁾ Het ensemble dat we nu gaan construeeren, is van geheel anderen aard dan het ensemble dat ter illustratie in § 2 werd vermeld. In het geval van § 2 wisten we, dat het systeem volkomen geïsoleerd was, en dat de energie lag tusschen E en $E + \Delta E$; dientengevolge kozen we ons ensemble, dat aan deze kennis moest beantwoorden, zoodanig, dat de beeldpunten der systemen van het ensemble het deel der phasenruimte, dat correspondeerde met de energieën tusschen E en $E + \Delta E$, gelijkmatig opvulde.

In het geval dat we nu gaan bezien, is de situatie anders. We weten nu alleen, dat de beschouwde stof een bepaalde temperatuur heeft. We moeten het representatieve ensemble nu zoo construeeren, dat het uitsluitend beantwoordt aan deze kennis van de temperatuur der beschouwde stof.

dichtheid der beeldpunten in de phasenruimte wordt beschreven door vergelijking (2), noemt men een *kanoniek ensemble*.

Het is noodzakelijk, vergelijking (2) nader toe te lichten, immers het is niet direct te zien, waarom P een maximum bezit. Echter is dit toch het geval, en wel om de volgende redenen. Het aantal verschillende manieren, waarop men zich de energie E van een systeem opgebouwd kan denken uit telkens één microtoestand, neemt toe, naarmate E grooter wordt, waardoor het beschikbare volume in de phasenruimte grooter wordt. Als we dus een dichtheid ρ hadden, die constant was in de geheele phasenruimte, dan zou dit beteekenen, dat P monotoon en wel zeer steil zou stijgen. (Men kan aantonen, dat P ongeveer evenredig is met E^M , waarin M een getal is van de orde van grootte van het totaal aantal vrijheidsgraden van het systeem.) Nu hebben we echter een dichtheid, die exponentieel afvalt voor groote waarden van E . Het is juist deze, negatieve exponent in verg. (2), die er voor zorgt, dat voor een groote E -waarde het aantal beeldpunten in corresponderende volume-elementjes der phasenruimte zoo klein wordt, dat het steeds grooter wordende aantal cellen hiertegen niet meer opweegt, zoodat P dan weer afneemt.

Inderdaad beantwoordt de functie (2) dus aan ons doel; echter is volstrekt niet aangetoond, dat een functie van die gedaante noodzakelijk is. Men kan echter beschouwingen houden, die de keuze van een functie van het type (2) verder rechtvaardigen. We verwijzen hiervoor naar de literatuur⁶⁾.

Tenslotte moeten we nog eenige conclusies trekken uit vergelijking (2). Volgens de definitie van ρ geldt in verband met (2):

$$\int \rho dV = N = \int N e^{(F-E)/\Theta} dV \text{ of: } \int e^{(F-E)/\Theta} dV = 1 \dots (3)$$

Blijkbaar stelt dus de factor $\frac{\rho}{N} = e^{(F-E)/\Theta}$ de kans voor om bij een willekeurige keuze van een systeem uit het ensemble, een systeem te vinden, dat in één of anderen microtoestand met energie E verkeert. Verder zien we, dat de constanten F en Θ niet onafhankelijk zijn, daar blijkbaar moet gelden:

$$\int e^{-E/\Theta} dV = e^{-F/\Theta} \dots \dots (4)$$

§ 4. *De quantumstatistische mechanica.*

Tot dusverre hebben we er ons toe bepaald, de statistische mechanica in te voeren voor systemen, bestaande uit deeltjes, die aan de klassieke mechanica gehoorzamen. Nu weten we, dat het gedrag van deeltjes van moleculaire grootte niet met klassieke mechanische, maar met quantummechanische methodes moet worden beschreven. We dienen ons nu af te vragen, of, en zoo ja, welke van de resultaten der klassieke statistische mechanica, die we boven hebben vermeld, geldig blijven in de quantumstatistische mechanica. Oppervlakkig beschouwd, lijkt het, alsof van de geldigheid der bovenvermelde feiten niet veel overblijft, immers, in de quantumtheorie heeft het

⁶⁾ Zie R. C. Tolman, Princ. of Stat. Mech. Oxford 1938, pag. 488 e.v.

begrip fasenruimte geen zin meer, daar het immers onmogelijk is, gelijktijdig de waarden van een coördinaat van een deeltje, en van de aan die coördinaat toegevoegde impuls scherp te bepalen ⁷⁾).

Het is nu echter gebleken, dat het mogelijk is, een grootheid q_n ($n = 0, 1, 2$, etc.) te definiëren, die in de quantumstatistische mechanica dezelfde rol speelt als de grootheid q/N in de klassieke theorie ⁸⁾. Zoo kan men bewijzen, dat in den quantumtheoretischen vorm der statistische mechanica q_n geen functie van den tijd is, indien q_n alleen een functie is van de energieën van de systemen, die deel uitmaken van het ensemble, zoodat de voorwaarde, waaraan q/N respectievelijk q_n moeten voldoen, opdat het statistische evenwicht van een representatief ensemble gewaarborgd is, in den klassieken- en in den quantumtheoretischen vorm der statistische mechanica dezelfde is.

Een verschil met de klassieke theorie komt tot stand, doordat volgens de principes der quantumtheorie een systeem niet meer in iederen willekeurigen toestand aanwezig kan zijn, maar slechts in een discreet aantal mogelijke toestanden, de z.g. „eigen-toestanden”. Tengevolge hiervan kan de energie van een systeem slechts een discreet ⁹⁾ aantal waarden, de z.g. *eigenwaarden* doorlopen, zoodanig, dat bij iederen eigentoestand één eigenwaarde behoort.

We weten, dat in de klassieke theorie q/N de kans voorstelt bij een willekeurige keuze van een systeem uit een ensemble een systeem te vinden in een microtoestand, gekarakteriseerd door een bepaalde combinatie van coördinaten en impulsen. In de quantumtheorie stelt nu q_n de kans voor, bij een willekeurige keuze van een systeem uit het ensemble, een systeem te vinden in den n^{den} eigentoestand.

Beschouwen we een systeem, in temperatuur-evenwicht met een warmtereservoir, dan geven overwegingen, van denzelfden aard als diegene, die ons leidden tot den vorm (2) voor q/N als functie van E , in de quantumstatistische mechanica een volkomen analoge uitdrukking voor q_n , nl.:

$$q_n = e^{(F-E_n)/\theta} \quad (5)$$

Hierin is E_n de energie van een afzonderlijk systeem in den n^{den} eigentoestand. De conclusies, die we uit (5) kunnen trekken, zijn analoog aan de gevolgtrekkingen, die we uit (2) hebben afgeleid, met dien verstande, dat we integraties over het volume der fasenruimte moeten vervangen door sommaties over het totaal aantal eigentoestanden. Zoo geldt bijv.:

$$\sum_n q_n = 1$$

$$e^{-F/\theta} = \sum_n e^{-E_n/\theta} \quad (6)$$

We zijn nu zoover, dat we kunnen overgaan tot de invoering van een nieuwe grootheid, karakteristiek

⁷⁾ Zie P. A. M. Dirac, Quantum mechanics, Oxford 1935, pag. 139 e.v.

⁸⁾ De klassieke grootheid q/N heeft feitelijk in de quantumtheorie haar analoon in de z.g. „dichtheidsmatrix” $||\rho||$. Omdat we toch geen gebruik zullen maken van het matrixkarakter van $||\rho||$, representeren we deze grootheid hier door haar diagonaal-elementen ρ_{nn} (eigenlijk: ρ_{nn}).

⁹⁾ Afgezien van de z.g. „oneigenlijke” stationnaire toestanden, waar de energie een continuum van waarden doorlopen kan. Dit soort toestanden zullen we niet beschouwen.

voor den toestand, waarin een ensemble verkeert, nl. de grootheid $\bar{H}$. We definiëren $\bar{H}$ door de vergelijking ¹⁰⁾ ¹¹⁾:

$$\bar{H} = \sum_n q_n \ln q_n \quad (7)$$

(sommeeren over alle eigentoestanden n , die in het ensemble optreden).

Men kan nu bewijzen, dat de grootheid $\bar{H}$, zooals ze hier voor een representatief ensemble gedefinieerd is, geen kleinere waarden kan aannemen dan de waarde, die ze heeft, als het ensemble in statistisch evenwicht verkeert, of, met andere woorden, als een systeem in thermodynamisch evenwicht verkeert, dan bereikt de grootheid $\bar{H}$ voor 't representatieve ensemble zijn kleinst mogelijke waarde.

Alvorens tot de interpretatie van thermodynamische grootheden over te gaan, moeten we als laatste stap onderzoeken, welken vorm $\bar{H}$ aanneemt voor het kanonieke ensemble, dat een systeem in temperatuur-evenwicht representeert.

Per definitie geldt:

$$\bar{H} = \sum_n e^{(F-E_n)/\theta} \ln e^{(F-E_n)/\theta} = \sum_n \frac{F-E_n}{\theta} e^{(F-E_n)/\theta} \quad (8)$$

Verder geldt voor de gemiddelde energie $\bar{E}$ van de systemen van 't ensemble:

$$\bar{E} = \sum_n E_n e^{(F-E_n)/\theta} \quad (9)$$

Combinatie van (8) en (9) geeft

$$\bar{H} = \frac{F}{\theta} \sum_n e^{(F-E_n)/\theta} - \frac{\bar{E}}{\theta} = \frac{F-\bar{E}}{\theta} \quad (10)$$

We gaan nu kleine variaties δF en $\delta \theta$ in de parameters F en θ aanbrengen, zoodat we overgaan naar een naburig kanoniek ensemble. Bij dezen overgang beschouwen we de energie E_n der systemen van het ensemble als functie van het volume V der systemen. We krijgen nu voor de variatie in $\bar{H}$:

$$\delta \bar{H} = \frac{\delta F}{\theta} - \frac{\delta \bar{E}}{\theta} - \frac{F-\bar{E}}{\theta^2} \delta \theta \quad (11)$$

Daar tevens de geldigheid van vergelijkingen (5) en (6) gehandhaafd moet blijven, moet voldaan zijn aan de voorwaarde:

$$\delta \sum_n e^{(F-E_n)/\theta} = \sum_n e^{(F-E_n)/\theta} \left[\frac{\delta F}{\theta} - \frac{\delta E_n}{\theta} - \frac{F-E_n}{\theta^2} \delta \theta \right] = 0.$$

Voeren we hierin E_n als functie van V in, dan is:

¹⁰⁾ Zie: O. Klein, Z. Physik 72, 767 (1931).

¹¹⁾ Tegen deze manier om $\bar{H}$ te definiëren, zijn eenige ernstige bezwaren in te brengen, die verband houden met de vraag, of de conditie van de stof die we beschouwen al of niet nauwkeurig gespecificeerd is.

Daar wij de grootheid $\bar{H}$ alleen maar nodig hebben voor ensembles, die in statistisch evenwicht verkeerden, hebben we ons hier eenvoudigheidshalve aan de definitie (7) gehouden, temeer, waar het hier gaat om een schetsmatig overzicht van de theorie, en niet om een gedetailleerde beschrijving.

Vergelijk voor een discussie van deze kwestie: R. C. Tolman, Principles of Statistical Mechanics, pag. 459 e.v.

$$\sum_n e^{(F-E_n)/\Theta} \left[\frac{\delta F}{\Theta} - \frac{1}{\Theta} \left(\frac{\partial E_n}{\partial V} \right) \delta V - \frac{F-E_n}{\Theta^2} \delta \Theta \right] = 0 \quad (12)$$

of, als $\overline{(\partial E_n / \partial V)}$, de gemiddelde waarde van $(\partial E_n / \partial V)$ voorstelt:

$$\frac{\delta F}{\Theta} - \frac{1}{\Theta} \left(\frac{\partial E_n}{\partial V} \right) \delta V - \left(\frac{F}{\Theta^2} \delta \Theta + \frac{\bar{E}}{\Theta^2} \delta \Theta \right) = 0 \quad (13)$$

Combinatie van (11) en (13) geeft:

$$-\delta \bar{H} = \frac{\delta \bar{E}}{\Theta} - \frac{1}{\Theta} \left(\frac{\partial E_n}{\partial V} \right) \delta V \quad (14)$$

Schrijven we nu de combinatie van de eerste en tweede hoofdwet der thermodynamica in den vorm:

$$\delta S = \frac{\delta U}{T} + \frac{p}{T} \delta V \quad (15)$$

dan zien we, dat (14) en (15) identiek worden, als men de gemiddelde energie $\bar{E}$ van de systemen van het kanonieke ensemble identificeert met de energie U van het systeem in thermodynamisch evenwicht, de entropie gelijkstelt aan $-k\bar{H}$ (waarin k een nader te bepalen constante is), Θ gelijkstelt aan kT , en tenslotte $-(\partial E_n / \partial V)$ identificeert met den druk p . Verder geldt volgens (10):

$$F = \bar{E} + \Theta \bar{H}$$

Anderzijds weten we uit de thermodynamica, dat de vrije energie gelijk is aan $U - TS$. We concludeeren dus, dat de grootheid F de vrije energie¹²⁾ voorstelt van het systeem in evenwicht.

Voor de vrije energie geldt dus volgens (6):

$$F = -kT \ln \sum_n e^{-E_n/kT} = -kT \ln Z \quad (16)$$

Voor het symbool Z willen we hier den naam: „groote toestandssom” gebruiken. Heeft men eenmaal de Z bepaald, dan kan men alle thermodynamische grootheden vinden.

Tenslotte moet nog een opmerking gemaakt worden over het verband tusschen S en $\bar{H}$. Zooals uit de definitie van $\bar{H}$:

$$\bar{H} = \sum_n \varrho_n \ln \varrho_n$$

blijkt, is $\bar{H}$ gelijk aan nul voor een ensemble, waarvan alle samenstellende systemen in denzelfden toestand n zijn (nl. $\varrho_n = 1$; $\varrho_m = 0$ voor $m \neq n$). Een dergelijk ensemble representeert een stof, waarvan we de grootst mogelijke kennis hebben. (We weten nl. zeker, dat de stof in den toestand n verkeert.) Wegens ons verband tusschen S en $\bar{H}$ is dus de entropie van een systeem gelijk aan nul, als we maximale kennis van het systeem hebben¹³⁾.

¹²⁾ Differentiatie van beide leden van vergelijking (6) naar V geeft:

$$\frac{\delta F}{\delta V} = \sum_n \frac{\delta E_n}{\delta V} e^{(F-E_n)/\Theta} = \overline{\left(\frac{\partial E_n}{\partial V} \right)} = -p,$$

hetgeen in overeenstemming is met de identificatie van p en $-(\partial E_n / \partial V)$ die we boven maakten.

¹³⁾ In dit verband zegt men wel eens, dat de grootte van de entropie van een systeem een maat is voor onze „onwetendheid” aangaande het systeem.

Nu kan zoo'n toestand, waarbij we maximale kennis van het systeem hebben, voorkomen bij het absolute nulpunt. Zoo kunnen we bijv. zeggen, dat een kristal, in thermodynamisch evenwicht bij het absolute nulpunt (hetgeen natuurlijk een gedachte fictie is), wat betreft de roostertrillingen in een volkomen vastgelegden toestand verkeert. (Er is nl. gelijkheid van de nulpuntsenergie voor alle atomen.) Voor zoover er geen andere vrijheidsgraden zijn, die aan de entropie bijdragen, is de entropie volgens de hier gegeven definitie gelijk aan nul, in overeenstemming met het warmtetheorema van Nernst.

§ 5. Berekening van de groote toestandssom.

We moeten er nu toe overgaan, een uitdrukking voor Z te zoeken, die de numerieke berekening van Z veroorlooft, en wel voor het geval waarvoor we ons speciaal interesseeren, nl. voor een verdund gas bij hooge temperatuur en niet te hoogen druk. We stellen ons voor, dat het gas bestaat uit N gelijke moleculen, wier wisselwerking verwaarloosd kan worden. Onder die omstandigheden kunnen we voor de energie E van het gas schrijven:

$$E = \varepsilon_1 + \varepsilon_2 + \dots + \varepsilon_N \quad (17)$$

Hierin zijn ε_1 t/m ε_N mogelijke energiewaarden voor de moleculen van het gas. We moeten nu bepalen:

$$Z = \sum_n e^{-E_n/kT}$$

waarbij we sommeeren over alle eigentoestanden n van het gas als geheel. We mogen nu niet zonder meer vergelijking (17) in de uitdrukking voor Z substitueeren en sommeeren over de verschillende eigentoestanden der moleculen, immers, hierbij zouden we allerlei toestanden meenemen, die wezenlijk beantwoorden aan één zelfden eigentoestand van het gas als geheel. Om dit in te zien, stellen we ons voor, dat de energie E zoodanig over de moleculen verdeeld is, dat n_K moleculen in een eigentoestand zijn met energie ε_K . We kunnen nu door permutatie van de moleculen over de verschillende eigentoestanden der moleculen met energie ε_K , bij constante bezettingsgetallen n_K , een aantal configuraties krijgen, welker aantal gelijk is $N! / n_1! n_2! \dots n_K! \dots$. Het zou alleen zin hebben deze configuraties als verschillend aan te merken, als de N moleculen stuk voor stuk van elkaar konden worden onderscheiden (bijv. als ze alle een verschillende „kleur” hadden).

De quantumtheorie leert echter, dat het op geen enkele wijze mogelijk is, onderscheid te maken tusschen moleculen van dezelfde soort; men beschikt principieel niet over een methode, om bijv. het eene argonatoom van het andere te onderscheiden.

Dientengevolge moet men de $N! / \pi n_K!$ bovengenoemde configuraties beschouwen als te behooren bij één enkeligen eigentoestand van het gas als geheel. Zouden we nu (17) zonder meer substitueeren, in de uitdrukking voor Z , en sommeeren over alle mogelijke eigentoestanden der moleculen, dan zouden we een bepaalden eigentoestand van het gas als geheel, gekarakteriseerd door bezettingsgetallen n_K , $N! / \pi n_K!$, keeren tellen.

Om de juiste waarde voor Z te vinden, moeten we dus den vorm (17) in de vergelijking voor Z sub-

stitueeren, iederen term in de sommatie vermenigvuldigen met den factor $\pi n_K! / N!$, en vervolgens

sommeeren over alle mogelijke eigentoestanden der moleculen; zoodoende krijgen we:

$$Z = \sum_{\varepsilon_1 \dots \varepsilon_N} \frac{n_1! n_2! \dots n_K!}{N!} e^{-\frac{(\varepsilon_1 + \varepsilon_2 + \dots + \varepsilon_N)}{kT}} \quad (18)$$

Als de druk van het gas laag en de temperatuur hoog is, dan zijn zooveel verschillende energiewaarden voor de gasmoleculen mogelijk, dat voor vrijwel alle termen in de sommatie (18), die een belangrijke bijdrage tot Z geven, de bezettingsgetallen n_K de waarden 0 of 1 hebben¹⁴⁾.

Dientengevolge mogen we voor Z schrijven:

$$\begin{aligned} Z &= \frac{1}{N!} \sum_{\varepsilon_1 \dots \varepsilon_N} e^{-(\varepsilon_1 + \varepsilon_2 + \dots + \varepsilon_N)/kT} = \\ &= \frac{1}{N!} \sum_{\varepsilon_1 \dots \varepsilon_N} e^{-\varepsilon_1/kT} \cdot e^{-\varepsilon_2/kT} \dots e^{-\varepsilon_N/kT} = \\ &= \frac{1}{N!} \left[\sum_n e^{-\varepsilon_n/kT} \right]^N \dots \quad (19) \end{aligned}$$

Houden we nu nog rekening met de mogelijkheid, dat meer eigentoestanden der moleculen met een enkele energie-eigenwaarde kunnen corresponderen (ontaarding of degeneratie), dan is, als g_n eigen-toestanden de energie ε_n hebben:

$$Z = \frac{1}{N!} \left[\sum_n g_n e^{-\varepsilon_n/kT} \right]^N \quad (20)$$

In vergelijking (20) moeten we nu sommeeren over alle verschillende energiewaarden ε_n . Voor de vrije energie van het gas vinden we zoodoende:

$$\begin{aligned} F &= -kT \ln Z = -kNT \ln \sum_n g_n e^{-\varepsilon_n/kT} + \\ &+ kNT (\ln N - 1) \dots \quad (21) \end{aligned}$$

waarin $N(\ln N - 1)$ de benadering van $\ln N!$ is volgens Stirling.

De uitdrukking $\sum_n g_n e^{-\varepsilon_n/kT}$ zullen we voortaan „kleine toestandssom” noemen of ook wel kortweg „toestandssom”. We zullen in 't vervolg nagaan, op welke wijze men de toestandssom voor de verschillende vrijheidsgraden van een molecuul berekent.

Opmerking.

Ongeveer 12 jaar geleden verscheen van de hand

¹⁴⁾ Dat de bezettingsgetallen van de eigentoestanden der moleculen vrijwel altijd deze waarden hebben, als de temperatuur en het volume van het gas groot genoeg zijn, kan men als volgt inzien:

Men kent in de quantumtheorie twee energieverdeelingswetten, nl. de Bose-Einstein (B.E.) verdeeling en de Fermi-Dirac (F.D.) verdeeling. De B.E. verdeeling laat toe, dat vele moleculen in denzelfden eigentoestand zijn. De F.D. verdeeling echter verbiedt, dat meer dan één molecuul in een bepaalden eigentoestand is (Principe van Pauli). Nu kan men aantonen, dat de B.E. en de F.D. verdeelingswetten, bij voldoende hooge temperatuur en voldoende groot volume, beide gelijk worden aan de klassieke Maxwell-Boltzmann verdeeling. Dit betekent, dat dan ook in de Bose-Einstein verdeeling slechts ten hoogste één molecuul in een bepaalden eigentoestand is.

Vergelijk voor een resumé van de twee quantumstatistieken het voortreffelijke artikel van B. Kahn, Nederland. Tijdschr. Natuurkunde 7, 401 (1940).

¹⁵⁾ J. M. Bijvoet, Chem. Weekblad 28, 26 (1931).

van Dr. J. M. Bijvoet een artikel¹⁵⁾ in het Chemisch Weekblad, getiteld: „Berekening van gas-evenwichten uit spectroscopische gegevens”. Dat wij nog eens over hetzelfde thema schrijven, vindt zijn oorzaak in het feit, dat in het artikel van Dr. Bijvoet, blijkbaar om didactische redenen, gebruik werd gemaakt van half-klassieke voorstellingen. Het is voornamelijk de verklaring voor het optreden van den factor $1/N!$ in de uitdrukking (19) voor Z , die in de half-klassieke statistiek tot groote moeilijkheden aanleiding gaf¹⁶⁾, immers, het optreden van dezen factor berust wezenlijk op de geldigheid der quantumstatistiek, die aan de moleculen geen individualiteit toekent, en kan dus nooit verklaard worden door een statistiek, waarvan de mogelijkheid tot onderscheiding van gelijksoortige moleculen een essentieel element vormt.

De bovengenoemde moeilijkheid heeft eenige auteurs¹⁷⁾ aanleiding gegeven, de entropie zoodanig te definieeren, dat met het optreden van den factor $1/N!$ reeds tevoren rekening werd gehouden.

Dat deze handelwijze onverantwoord is en tot inconsequenties leidt, blijkt uit het feit, dat men eenzijdig uit deze definitie de conclusie moet trekken, dat de entropie altijd *negatief* is en ten hoogste de waarde *nul* bereikt bij voldoende hooge temperatuur, terwijl anderzijds de definitie tot formules leidt, waaruit de entropie zich als *positieve grootheid* laat berekenen.

Delft, Laboratorium voor Physische Chemie der Technische Hoogeschool.

678.77 + 628.3(08)

VERSLAG VAN DE VERGADERING DER SECTIE VOOR BEDRIJFSCHÉMIE, GEHOUDEN OP 18 DECEMBER 1942, TE AMSTERDAM.

Ir. D. J. van Wijk van het Rubberinstituut T.N.O. te Delft hield een voordracht over „Kunst-rubbersoorten”, waarin de ontwikkeling van de kunstrubber, de bereiding, de samenstelling, de structuur en de eigenschappen van de voornaamste types besproken werden.

Naar de drijfveeren, welke de ontwikkeling van de kunstrubber hebben gestimuleerd, zijn volgens Naunton 3 perioden te onderscheiden, nl. de *wetenschappelijke* (voor 1908), de *technisch-commerciële* (tot 1925) en de *verlichte periode* (na 1925).

De grondslag voor de vervaardiging van kunstrubber is gelegd door de bereiding van *butadiëen*, door katalytische dehydroëering van *buteenglycol*, door Matthews, Strange en Bliss in 1912. Dit butadiëen is later de voornaamste grondstof voor deze vervaardiging geworden.

Alvorens nader in te gaan op de bereiding van de kunstrubbersoorten zelve gaf spreker een over-

¹⁶⁾ M. Planck, Theorie der Wärmestrahlung, 4e Aufl. 1921, pag. 206. Zie ook: Jellinek, Lehrbuch der physikalischen Chemie. Band 2, pag. 361.

¹⁷⁾ A. Eucken, Lehrbuch der chem. Physik, 1930, pag. 90. L. S. Kassel, Chem. Rev. 18, 277 (1936).

zicht van de huidige opvattingen van den bouw van rubberachtige stoffen en van de veranderingen, welke deze door vulcanisatie ondergaan.

Vervolgens werd een indeeling van de kunstrubbersoorten gegeven in twee hoofdgroepen, nl. de vulcaniseerbare en de niet vulcaniseerbare soorten. Tot de eerste behooren:

- a. de polymerisatieproducten van butadiëen of van eenvoudige derivaten daarvan;
- b. de thioplasten.

Tot de tweede:

- a. de rubberachtige thermoplasten welke zonder weekmakers gebruikt worden;
- b. de thermoplasten, waarbij weekmakers gebruikt moeten worden.

Van groep a. van de eerste hoofdgroep werden de voornaamste vertegenwoordigers besproken. De hiervoor gebruikte grondstof, het butadiëen, een gasvormig product, kookpunt -5°C , wordt bereid, hetzij direct uit minerale bron (uit petroleum of steenkool), hetzij indirect (uit acetyleen), hetzij uit zetmeelhoudende gewassen (aardappelen, maïs en graan).

Uit dit butadiëen nu wordt door polymerisatie — thans meestal emulsië-polymerisatie — de kunst-rubber vervaardigd. Achtereenvolgens werden aan de hand van bereidingsschema's behandeld de Russische *SKA*- en *SKB*-rubber en de Deutsche *Zahlenbunasoorten* (enkelvoudige polymerisatieproducten), de Deutsche soorten *Buna S* en *SS* (mengpolymerisaten van butadiëen en styreen), *Perbunan* en *Perbunan extra* (mengpol. prod. van butadiëen en acrylonitril), het Amerikaansche *Neopreen* en het Russische *Sowpreen* (beide *poly-chloropreen*) en de Amerikaansche *butylrubber* en *ameripol*.

Van groep b. van de eerste hoofdgroep werd de bereiding van *thiokol* (ook *perduren* en *stamikol* genaamd) besproken.

Aan de hand van molecuulmodellen werd de vermoedelijke bouw dezer soorten gedemonstreerd en werd er op gewezen, dat al deze soorten onverzadigd en dus vulcaniseerbaar zijn.

Als vertegenwoordigers van groep a. van de tweede hoofdgroep werden *Oppanol* en *Vistanex* genoemd, welke producten verzadigd zijn en van groep b.: polyvinylchloride (koroseal, korogel, vinylite, igelite, vinidur, mypolam), de cellulosederivaten (acetyl- en benzylcellulose) en de gepolymeriseerde vinylalcoholen (o.a. povinal), eveneens verzadigde producten. Ook deze worden door polymerisatie van eenvoudige koolwaterstoffen gevormd.

Tenslotte werden de voornaamste eigenschappen van de vulcaniseerbare kunstrubbersoorten besproken in vergelijking met natuurrubber.

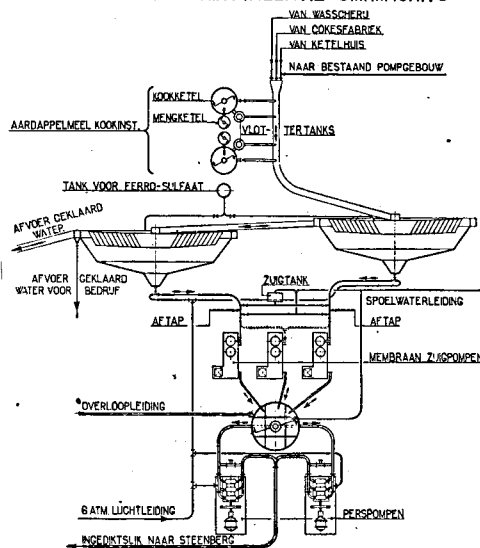
Dr. Ir. H. A. J. Pieters van de Staatsmijnen hield vervolgens een voordracht over: „Zuiveren van het afvalwater der steenkolenmijnen”.

Een groot gedeelte van de gedolven steenkolen wordt volgens verschillende natte methodes gescheiden van de begeleidende gesteenten. Bij dit waschproces ontstaat een groote hoeveelheid afvalwater, dat verontreinigd is met fijne kool- en steendeeltjes. Om allerlei redenen is het niet gewenscht dergelijk water zonder verdere behandeling te lozen op de

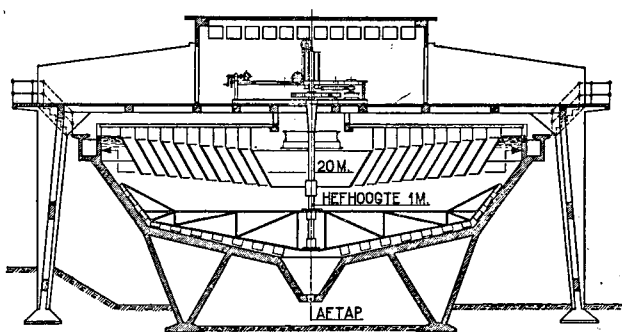
openbare wateren. Bovendien zou dat een belangrijk steenkoolverlies beteekenen. Men geeft daarom het afvalwater gelegenheid tot bezinken in groote vijvers, waar de steenkool- en de grovere deeltjes zich afzetten. Het bezinksel wordt uitgebaggerd en als minderwaardige brandstof verstookt of verkocht.

Ook is het mogelijk de steenkooldeeltjes door flotatie te winnen. Dit is bij onze vetkoolmijnen de gebruikelijke methode. Het flotatieschuim wordt op vacuumfilters afgescheiden en, al dan niet na drogen,

SCHEMA KLAARINSTALLATIE SM. MAURITS



DOORSNEDE KLAARTANK



tezamen met droge cokeskool op cokes verwerkt. Het afvalwater der vetkoolmijnen, waaruit de steenkooldeeltjes zijn gewonnen, is een suspensie van verweerde leisteen, welke veel overeenkomst vertoont met een kleisuspensie. De kleideeltjes (letten) bezinken uiterst langzaam. Wanneer zulk een lettenwater door bezinkvijvers is gestroomd, bevat het nog een niet onbelangrijke hoeveelheid vaste stof. Om deze te verlagen moeten de lettendeeltjes eerst tot coagulatie worden gebracht. Daartoe voegt men aan de suspensie een kleine hoeveelheid electrolyt toe. De negatief geladen kleideeltjes absorbeeren dan positieve ionen van het toegevoegde electrolyt, waardoor de ladingspotentialen der deeltjes tenslotte zooveel kleiner wordt, dat de adhaesie tusschen de beide deeltjes sterker wordt dan de afstootende krachten tengevolge van de elektrische lading der deeltjes, zoodat zij zich tot vlokken kunnen vereenigen, die vervolgens snel bezinken.

Bij proeven met allerlei electrolyten bleek, dat de hoeveelheden der positieve ionen die bij deze „chemische klaring” door een kleisuspensie worden geadsorbeerd, onderling aequivalent zijn.

Om deze adsorptie mogelijk te maken moet men een naar verhouding vrij groote overmaat van het electrolyt toevoegen. Uit een oogpunt van chemicaliënverbruik is het dus wenschelijk de klaring uit te voeren in de geconcentreerde suspensie. De bij deze klaring gevormde vlokken kunnen weer gemakkelijk in suspensie gaan, bijv. door verdunnen, door sterk roeren of door verouderen. Nadat de klaring heeft plaats gevonden moet men het gecoaguleerde slib dus rustig laten bezinken en het vooral niet verdunnen, doch het zoo snel mogelijk van de heldere vloeistof scheiden.

Bij klaring met zouten van Al^{+++} , Cu^{++} , Fe^{++} en Fe^{+++} is de overmaat die noodig is om een bepaald klarings-effect te bereiken, sterk afhankelijk van de p_H der vloeistof. Het blijkt, dat het zout bij de gunstige p_H vergaand gehydrolyseerd is. Het daarbij ontstane hydrosol van het hydroxyde, dat positief geladen is, veroorzaakt blijkbaar de snelle klaring van de negatief geladen kleisuspensie. Het zelfde effect treedt, op bij klaring met versch bereide solen van dergelijke hydroxyden. De daarbij voor de klaring benodigde hoeveelheden komen overeen met die, welke bij klaren met de overeenkomstige zouten door de klei worden geadsorbeerd.

Behalve de klaringstijd is het slibvolume van betekenis.

Ook organische solen kunnen een klei- of letten-suspensie tot coagulatie brengen. Zetmeelsolen hebben een versnellende werking op de klaring van kleisuspensies met behulp van electrolyten.

Hun werking hangt o.m. af van de bereidingswijze en van de aanwezigheid van bepaalde electrolyten, die haar activeeren.

Op de Staatsmijn „Maurits” wordt het lettenwater geklaard door toevoeging van zetmeelsol en nageklaard met een ferrosulfaatoplossing. De klaring en bezinking hebben plaats in ronde slibvangers. Het slib wordt onderuit weggepompt en het geklaarde water loopt over den rand in de afvoergoot.

Aangezien de kleisuspensie bestaat uit negatief geladen deeltjes, doet zich de vraag voor of het mogelijk is de klaring te bewerkstelligen met behulp van den elektrischen stroom.

Probeert men zulks met lettenwater, dan blijkt, dat tengevolge van het electrolyt-gehalte electrolyse optreedt. Wanneer de elektroden van ijzer (of koper) zijn, blijkt er een klaring van de suspensie op te treden tengevolge van het in oplossing gaan van het metaal der electrode.

De klaring van het lettenwater volgens dit beginsel is goed uitvoerbaar, mits men er voor zorgt, dat het gecoaguleerde slib uit den electrolyseur wordt afgevoerd. Per m^3 afvalwater bedraagt het stroomverbruik ca 0.5 kWh.

De Secretaris,
A. W. VAN SETERS.

BOEKAANKONDIGINGEN.

667.7(021)

Erich Stock, Stud., Rat, Leiter der Abt. f. Farben und Lacke der Färbereischule zu Krefeld. Technik der neuzeitlichen Lackherstellung. Ein chemisch-technologisches Hand- und Lehrbuch für alle Kreise, die mit Lacken und Anstrichstoffen zu tun haben. Wiss. Verlagsges. m.b.H. Stuttgart 1942, 1004 + XII pp., 272 Abb., $18,5 \times 24$ cm, geb. RM. 47.—.

Dit boek behandelt de samenstelling en bereiding van lakken en bindmiddelen voor verven op basis van drogende oliën, kunstharsen, natuurlijke harsen, bitumina, rubberderivaten en van combinaties dezer grondstoffen. De celluloselakken, alsmede schellak en overige bindmiddelen worden dus niet beschreven; evenmin de droge verfstoffen.

Het gebied is hetzelfde als van het bekende, nu wel verouderde, Handbuch der Lack- und Firnis-Industrie van Seeligmann-Ziecke, waarvan in 1930 een herdruk verscheen. Het boek van Stock is veel meer up-to-date en meer uitgebreid dan het zoojuist genoemde werk.

Het nieuwe boek bevat naast een uitvoerige beschouwing over drogende oliën (261 p.), uitgebreide hoofdstukken over natuurlijke harsen (140 p.) en lakbereiding (140 p.) en voorts kortere hoofdstukken (5—54 p.) over verwante onderwerpen. Zoowel de wetenschappelijke, als de technische literatuur (brochures van kunstharsfabrieken bijv.) wordt uitvoerig gerefereerd, zoodat het boek een groot aantal gegevens bevat, welke voor iederen verdeskundige van belang zijn.

De wijze van uitgave is, de tijdsomstandigheden in aanmerking genomen, goed te noemen. De prijs moet echter hoog worden geacht.

J. Rinse.

* * *

664.8.037(022)

Die Gefrierkonservierung von Gemüsen, Obst und Fruchtsäften von Dr. phil. habil. Karl Paech, Dozent an der Universität Leipzig, und Dr.-Ing. Erwin Loeser, Gesellschaft für Lindes-Eismaschinen A.G. Wiesbaden, Erste Hälfte. Die biologischen Grundlagen und die Herstellung der Gefrierkonserven in der Praxis. Verlag von Paul Parey in Berlin, 1941, 176 pp., 10 Abb., 25×16 cm, RM. 12.—.

Wanneer het in de bedoeling van den schrijver lag een goed overzicht te geven van de technisch-biochemische grondslagen van dezen jongen tak der conservenindustrie, dan mag men zeker zeggen, dat hij daarin grootendeels is geslaagd.

Het door den Amerikaan Birdseye uitgevonden en in de praktijk toegepaste „quick-freezing”-contact-procédé is de basis, waarop in andere landen, vooral Rusland en Duitsland, is voortgebouwd.

Paech behandelt in dit eerste gedeelte op zeer overzichtelijke wijze de chemische, biochemische en physische verschijnselen, welke optreden bij het bevriezen, bewaren en ontdooien van vruchten en groenten. Verder gaat hij na den invloed van de snelheid van het bevriezen op de kwaliteit van het bevroren eindproduct.

Een belangrijke factor bij het vriesproces is het voor-koken (blancheeren) van de grondstoffen, wat tot doel heeft de enzymen, die ongewenschte veranderingen in deze producten bij de temperaturen, waarbij deze worden bewaard, kunnen veroorzaken, te vernietigen. In dit verband mag referent opmerken, dat uit de praktijk blijkt, dat de door den schrijver aanbevolen katalaseproef (blad. 63) met succes kan worden vervangen door de peroxydaseproef.

Vervolgens behandelt de schrijver de microbiologie der bevroren producten, daarna de beteekenis van deze producten voor de volksvoeding, vervolgens de voedingswaarde van de bevroren conserven (ascorbinezuur), terwijl in de beide laatste hoofdstukken de fabriekmatige bereiding van bevroren groenten- en vruchtenconserven, alsmede van bevroren vruchtensappen wordt besproken.

Men mag niet verwachten, dat in een boek van dergelijk bescheiden omvang alle op dit gebied betrekking hebbende vraagstukken worden opgelost of zelfs maar behandeld. Aan belangstellenden wordt dit boek aanbevolen.

W. J. Hoppenbrouwers.

* * *

668.1 (022)

Dr.-Ing. C. H. Möllering, Dipl.-Ing. C. Lüttgen en Dr.-Ing. A. v. d. Werth, Seifen-Herstellung und Seifen-Erzeugnisse (eine Bearbeitung der Patentliteratur). Allgem. Industrie-Verlag Knorre & Co., Komm.-Ges., Berlin S.W. 68, 1942, 461 pp., 15.5 × 23.5 cm, geb. RM. 48.—

Zooals de ondertitel aangeeft, is dit boek een samenvatting van de octrooiliteratuur en niet een leerboek of technische handleiding van de zeepfabricage. Deze tak van nijverheid wordt hier op zoo objectief mogelijke wijze uitsluitend van de, men mag zonder depreciërende bedoeling wel zeggen: „papieren”, zijde bezien. De schrijvers toch zijn van oordeel, dat de octrooiliteratuur de voorname, zoo niet de eenige vindplaats is van alles, wat op het gebied der techniek uitgedacht en toegepast is. Het boek bevat dan ook weinig tekst buiten de résumé's van octrooischriften en is niet als een loopend verhaal te lezen, maar bezit het karakter van een informatie-orgaan, dat zijn beteekenis dankt aan de systematische, ver doorgevoerde indeeling van de stof — hoofdindeeling is: A. Die Verseifung, B. Besondere Seifen, C. Seifen-Erzeugnisse, D. Harzseifen, E. Die Gewinnung von Fettsäuren und Seifen durch Oxydation höher molekularer Kohlenwasserstoffe, F. Aufarbeitung gebrauchter Waschlauge —, aan de klaarblijkelijke volledigheid van het verwerkte literatuurmateriaal en niet in de laatste plaats aan het uitvoerige, 54 blz. tellende onderwerpenregister, dat van verschillende gezichtspunten uit de in het boek schuilende gegevens ontsluit. Daardoor beantwoordt het boek geheel aan de bedoeling der schrijvers, den vakman de octrooiliteratuur, die hem veelal niet in systematische orde ter beschikking staat, toegankelijk te maken, opdat hij zonder moeite kan vaststellen, wat op zijn gebied reeds uitgedacht en beproefd is.

R. T. A. Mees.

CHEMISCHE KRINGEN.

Amsterdamsche Chemische Kring. Op Vrijdag 7 Mei 1943 zal een vergadering plaats vinden in het gebouw van den Amsterdamschen Keuringsdienst van Waren, Keizersgracht 732—734, waarop Dr. J. van der Lee (Wageningen) zal spreken met als onderwerp: „Eenige grepen uit onderzoekingswerk in verband met de bereiding van het hedendaagsche brood”. Aanvang 19.30 uur.

ONTVANGEN BOEKEN ¹⁾.

A. Boeken ter bespreking.

Fortschritte auf dem Gebiete der Phosphatierung. 1. Ergänzungsband zu O. Macchia: Der Phosphatrostschutz. Verlag Chemie, G.m.b.H., Berlin W 35, 16 × 22 cm, 304 pp., 54 Zahlentafeln, 67 Abb., RM. 8.—

¹⁾ De onder A vermelde boeken kunnen door de leden ter bespreking worden aangevraagd; de onder B vermelde worden aan dengene, die daarvoor belangstelling heeft, zonder meer afgestaan; in geval zich meer dan één gegadigde aanmeldt, beslist het lot aan wien het gevraagde zal worden toegekend.

R. Hauschka, Substanzlehre zum Verständnis der Physik, der Chemie und therapeutischer Wirkungen der Stoffe. Vittorio Klostermann, Frankfurt a. Main, 1942, XI + 360 pp., 15 × 23 cm, 68 Abb., geb. RM. 14.50.

A. F. Holleman, Leerboek der chemie, eerste deel: Anorganische chemie. 12de druk, bewerkt door Dr. E. H. Buchner. J. B. Wolter's Uitg. Mij. N.V. Groningen—Batavia, 1942, 16 × 24 cm, XII + 670 pp., geb. f 16.25.

A. F. Holleman, Leerboek der chemie, tweede deel: Organische chemie, 14de druk, bewerkt door J. P. Wibaut. J. B. Wolter's Uitg. Mij. N.V., Groningen—Batavia, 1942, 16 × 24 cm, XVI + 827 pp., geb. f 16.25.

K. H. Idema en C. van Duyn Jr., Mikrofotografie in theorie en practijk. Met een hoofdstuk „micro-smalfilms” door E. Schadek. N.V. Uitgeverij Focus, Bloemendaal, 1943, 14 × 20 cm, 208 pp., 150 Abb., 3 originele microfotografien, geb. f 3.90.

W. H. Keesom, Helium. Elsevier, Amsterdam—London—New York, 1942, 17 × 35 cm, XX + 494 pp., 258 illustr.

W. Langenbeck, Lehrbuch der organischen Chemie, 4. Aufl., Th. Steinkopff, Dresden und Leipzig, 1943, 16 × 23 cm, XVI + 539 pp., 5 Abb., Ausland. geb. RM. 10.88.

P. Nylén und N. Wigren, Einführung in die Stöchiometrie, mit Aufgaben und Lösungen, 2. Aufl. Th. Steinkopff, Dresden und Leipzig, 1942, 14 × 22 cm, X + 187 pp., Ausland. RM. 4.50.

B. Overige boeken, verslagen e.d.

Over de lengteverdeling der elementen van graanstroo en andere landbouwfalproducten. Publicatie No. 7 van het Nederlandsch Proefstation voor Strooverwerking te Groningen, door Dr. F. M. Muller, Ir. E. L. Ritman en J. Molenaar. 14 × 21 cm, 26 pp., 4 fig., tabellen.

Papiertechnisch onderzoek van graanstroo. Publicatie No. 8 van het Nederlandsch Proefstation voor Strooverwerking te Groningen, door Ir. E. L. Ritman, bewerkt naar werkresultaten van G. P. Both, J. H. van Agteren, G. K. Hulst en H. M. Koets. 14 × 21 cm, 50 pp., 9 fig., tabellen.

Rijkslandbouwproefstation te Hoorn. Verslagen van landbouwkundige onderzoekingen, No. 48 (12) C. H. Mulder, De bepaling van phosphatiden in karnemelk. Algemeene Landsdrukkerij, 's-Gravenhage, 17 × 24 cm, 20 pp., f 0.35.

CORRESPONDENTIE.

Recueil des travaux chimiques des Pays-Bas. De Maartaflevering bevat de volgende verhandelingen (pp. 177—228):

J. Dhont und J. P. Wibaut, Die Nitrierung von 1-Phenylpyrrol.

J. C. de Wijs, Die Bestimmung des Cadmiums als Phosphat.

J. F. Sirks, The Wurcz-Fittig reaction. I.

J. A. A. Ketelaar und G. W. van Oosterhout, Die Krystallstruktur des Wolframhexachlorids.

P. E. Verkade and P. H. Witjens, Deacylation of acetylamino compounds containing a nitro group in the ortho or para position.

J. P. Wibaut, On the formation of amorphous polymers of dimethyl butadiene and isoprene by growth from the gaseous phase.

G. Tappi, Über einige heterocyclische Derivate des Sulfanilamids.

J. van Alphen, Cis- and trans-1,1-diphenyl-cyclopropane dicarbonic acid-2,3 (Pyrazol and pyrazoline derivatives I).

D. J. W. Kreulen, The formation of carbon dioxide and water in the oxidation of coal.

J. H. van Santen, „Associated” mixtures. I.

Leden der Nederlandsche Chemische Vereeniging betalen f 6.— (buitengewone leden f 4.—) voor een geheel jaargang van het *Recueil*. (De gewone abonnementsprijs is voor Nederland f 15.—, voor het buitenland f 16.50).

* * *

De Redactie doet hierbij een beroep op de leden haar van vernemenswaardige gebeurtenissen, zooals aanvaarding van een nieuwe positie, slagen voor examens, enz. op de hoogte te stellen. Door de huidige omstandigheden komt het vaak voor, dat deze veranderingen, de leden betreffende, door de beperkte berichtgeving der dagbladen aan de Redactie onbekend blijven en daardoor geen plaats krijgen in de rubriek „Personalia”.

Bond voor Materialenkennis.

Afd. Twente. Kring Metalen.

Achtste kringvergadering op Vrijdag 14 Mei 1943 in Hotel „t Lansink" te Hengelo.

Agenda:

1. Opening te 14.45 uur.
2. Mededeelingen en lezing van de notulen.
3. Voordracht Prof. Dr. Ir. W. F. Brandsma, „Warmebehandeling van ijzer en staal".
4. Rondvraag en sluiting (ong. 17. uur).

J. U. DE BRUYN, secretaris.

Onderlinge hulpverlening van wetenschappelijke laboratoria. *)

Aanvrager:

Rubber-Stichting.
Poortlandlaan 134, Delft.

Gevraagde:

Een roterende olievacuumpomp met een capaciteit van 5 m³ per uur en een vacuum van 0.1 mm of minder.

Gemeente Apotheek
's-Gravenhage, Zuidwal 60.

Palladiumdraad of -blik (2 g).

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

De N.V. O. J. Meijer's Dextrinefabrieken te Veendam vraagt een chemicus (Dr., Drs. of scheik.-ingenieur (Delft)). Zie verder de advertentie in No. 16.

* * *

Bij de N.V. Ver. Ned. Rubberfabrieken (Heveafabrieken) kan voor spoedige indiensttreding geplaatst worden een scheikundig ingenieur voor de leiding van het laboratorium. Zie de advertentie in Chem. Weekblad no. 17.

Gevraagde betrekkingen ¹⁾.

No. 712. Dr. in de scheikunde, 35 jaar, ervaren analyticus, electrochemicus, met laboratorium- en fabriekspraktijk op organisch-synthetisch, electrochemisch en metallurgisch gebied, zoekt anderen werkring.

No. 723. Chem. Dr., 31 j. vr., hoofdvak organische chemie, bijvak levensmiddelenleer, zoekt werk voor halve dagen of gedeelte der week.

No. 724. Chem. Dra., 27 jaar, hoofdrichting organische chemie, bijvak pharmacologie, zoekt passende betrekking.

No. 725. Apotheker uit den Haag, met technische ervaring, zoekt wegens evacuatie nieuwen werkring.

VRAAG EN AANBOD.

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

Correspondentie wordt over deze rubriek niet gevoerd: de Redactie, van Alkemadeaan 9, 's-Gravenhage, zendt alleen brieven door, waarvoor men porto insluite.

Ter overneming gevraagd:

Refractometer.

Laboratorium-autoclaaf, 1—5 l, m. roerwerk, thermometerbuis e.d. tot 20 at.

Jaffe, Smeltkroeven.

E. Arnold & J. L. la Cour, Die Transformation und Condensationen II.

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

**) Men raadplege ook steeds de advertenties.

1) Plaatsing gratis voor leden.

Brieven te richten tot de Chem. Arbeidsbeurs, 's-Gravenhage, van Alkemadeaan 9 (met ingesloten porto voor doorzending).

Men wordt verzocht dadelijk bericht te zenden, indien de plaatsing niet meer noodig is.

Reinisch, Petrografisches Praktikum.

F. Strunz, Astrologie, Alchemie, Mystik, 1928.

Caven & Granston, Symbols and formulae in chemistry, 1928.

Jaeger, De ontdekkingsgeschiedenis der chem. elementen.

F. Lüdy, Alchem. und chem. Zeichen, 1928.

M. E. Weeks, The discovery of the elements, 1934.

Kassel, Kinetics of homogenous gasreactions.

Pauling & Wilson, Introduction to quant. mechanics.

Mellor, Mathematics for chem. students.

Samm, Göss., Fourier analyse.

v. Os, Warenkennis en technologie, 2 dl. (liefst na 1936).

H. Blücher, Auskunftsbuch für die chem. Industrie.

Handbook of Chemistry & Physics (na 1930).

Mikrochem. Analyse, Behrens—Kley (liefst laatste uitgave).

Ter overneming aangeboden:

K. Bernhauer, Einf. in die org. Laboratoriumstechnik, Berlin 1934.

F. W. Aston, Isotope, Berlin 1923.

L. S. Ornstein, Toepass. d. statist. mech. van Gibbs op molec. theor. vraagstukken (diss. 1908).

D. Vorländer, Chem. Kristallogr. d. Flüssigk., Leipzig 1924.

R. Schenck, Kristall. Flüssigk. und flüssige Kristalle, Leipzig 1905.

R. Brauns, Flüss. Kristalle und Lebewesen, Stuttgart 1931.

K. G. Zimmer, Strahlungen, Leipzig 1937.

Mestezat, Techniques courantes de Chimie clinique, Paris 1930.

E. et Ph. Barrat, Précis d'analyse biologique, Paris 1931.

L. de Kromme en J. R. de Bruine Groeneveldt, Vroegtijdige diagnostiek van het carcinoom, Leiden 1939.

J. R. Katz, Het oudbakken- worden van brood (diss. 1917).

F. Klun, Vorlesungen ü. d. Entwicklung der Mathematik in 19. Jahrhundert II, 1927.

H. Weyl, Gruppentheorie u. Quantenmech., 1928.

W. Jaeger, Elektrische Messtechnik, 1922.

H. Barkhausen, Elektronenröhre, Bd. I, 1926.

H. Hertz, Die Prinzipien d. Mechanik, 2. Aufl., 1910.

F. Schroelinger, Abhand. zur Wellenmechanik, 1927.

G. Tamman, Aggregatzustände, 1923.

Abraham—Föppel, Theorie der Elektrizität I, 1918.

P. Wessel, Physik, 1938.

Pohl, Einführung i. d. Mech. u. Akustik, 2. Aufl. 1931.

J. Thibaud, Les Rayons X, 1930.

G. Déjardin, Les Quanta, 1930.

Wien—Harms, Handbuch d. Experimentalphysik, 1928. Bd. 7.

2. Teil: Abt. Strukturbestimmung: Herzfeld, Gittertheorie.

G. W. F. Hegel, Enzyklopedie d. philos. Wissenschaften (Bolland uitg.), 1906.

G. Gabler, Kritik d. Bewusstseins (Bolland uitg.), 1901.

B. Erdmann, Leib u. Seele (Bolland uitg.), 1904.

Zeller, Philosophie d. Griechen, 6 dln.

K. Fischer, Geschichte d. neueren Philosophie, 10 dln., 5. Aufl.

Tegen vergoeding van portikosten:

J. Heyrovsky, Polarographie (8 overdrukken, 1936—1938).

Exposé des titres et des travaux scientifiques de René Fabre, 1931.

René Fabre, Leçon inaugurale, 1932.

André Girard, Les constituants de la rouille, 1935.

Jean Hérenquiel, Sublimation et distillation du magnésium et du calcium, 1936.

G. Barger, The alkaloids of ergot, (overdruk 1937).

G. Barger, From phystogmine to prostigmine (overdr. 1936).

A. Stoll, Über Scilla- und Digitalisglucoside (overdr. 1934).

A. Stoll, Beiträge zum Mutterkornproblem (overdr. 1935).

E. Rothlin, Les bases physiologiques de la calcithérapie (overdr. 1935).

E. Rothlin, La régulation des fonctions végétatives (overdr. 1935).

E. Rothlin, Die Pharmakologie des Mutterkorns (overdr. 1935).

E. Rothlin, Über das Haftvermögen der herzwirksamen Glykoside (overdr. 1935).

The college of the pharmaceutical society, Annual report of research work, 1936, 1937, 1938.

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