

CHEMISCH WEEKBLAD

ORGAAN VAN DE KONINKLIJKE NEDERLANDSE CHEMISCHE VERENIGING

INHOUD

	Bladz.		Bladz.
Verhandelingen, Overzichten, Verslagen.	767	Verenigingsnieuws.	775
Dr. J. van Dranen, Een hypothese betreffende de kritieke toestand.		Mededelingen van het Secretariaat. — Examens voor Analyst. — Secties. — Chemische Kringen. — Commissies.	
Dr. W. M. Smit, Ijkkpunten voor thermometrie. 2: Ijkkpunten bij 14.5, 48, 69 en 93° C.		Mededelingen van verwante verenigingen.	776
Uit Wetenschap en Techniek.	773	Mededelingen van verschillende aard.	777
Union: De analytische Sectie van de Union Internationale de Chimie pure et appliquée.		Wij ontvingen.	777
Allerlei nieuws op chemisch en aanverwant gebied.	775	Vraag en Aanbod.	777
Personalia.	775	Aangeboden betrekkingen.	778
		Gevraagde betrekkingen.	778
		Agenda van vergaderingen.	778

Verhandelingen, Overzichten, VerslagenEen hypothese betreffende de kritieke toestand^{*)}door J. van Dranen ^{**)}

536.44 : 001.5

Laboratorium voor Analytische Scheikunde der Universiteit van Amsterdam.

Uitgegaan wordt van de reeds eerder geformuleerde hypothese dat de kritieke toestand van een stof het gevolg is van het feit, dat in het kritieke punt de kinetische energie gelijk is aan de potentiële energie. Besproken wordt in hoeverre de experimentele resultaten in overeenstemming zijn met deze hypothese. Daarna wordt de hypothese toegepast op de gestoorde rotatie in de vloeistoestand, de toestandsfunctie en de dampspanningskromme. Tot slot wordt kort ingegaan op een mogelijk bewijs van deze hypothese.

1. Inleiding.

Een belangrijk probleem, dat in het midden van de vorige eeuw een aantal onderzoekers bezighield, was het verschil tussen de zgn. permanente en de condenseerbare gassen. Eén van deze onderzoekers was *Thomas Andrews* van de Universiteit van Belfast, die in 1869 het bestaan van de kritieke temperatuur ontdekte, d.w.z. het bestaan van een voor elk gas karakteristieke temperatuurgrens, waarboven dit gas ook onder de grootste druk niet tot een vloeistof verdicht kon worden. Hieruit volgde dat het niet-condenserende van de permanente gassen geen principiële onmogelijkheid, maar een technische moeilijkheid was, doordat men toen nog niet de vereiste lage temperaturen kon bereiken.

Dit experimentele resultaat van *Andrews* baande de weg tot de theoretische onderzoeken van *Van der Waals*, die in 1873 zijn toestandsvergelijking opstelde. *Van der Waals* ging uit van een gas bestaande uit harde bollen, dus van een oneindig sterk repulsieveld bij botsing, en snel afnemende attractiekrachten. Hiermede kon een beschrijving gegeven worden van het kritieke punt en de condensatieverschijnselen. Dit werk van *Van der Waals*, door *Voigt* het begin ge-

noemd van Nederlands opkomst op het gebied der natuurwetenschappen, is de basis geworden van alle verdere onderzoeken op dit gebied.

Tussen 1930 en 1940 publiceerde *Maass*¹⁾ experimentele resultaten, die principiële verschillen vertoonden met de theorie van *Van der Waals*. *Mayer*²⁾ ontwikkelde daarop een theorie, waaruit volgde, dat men niet van één kritiek punt, maar van een geheel kritiek gebied zou moeten spreken.

Het is echter zeer moeilijk om in de buurt van het kritieke punt exacte resultaten te verkrijgen. Door de zeer grote compressibiliteit van het systeem oefent de zwaartekracht een belangrijke invloed uit, waardoor aanmerkelijke concentratie-gradiënten ontstaan. Corrigeert men niet voor dit zwaartekrachtseffect dan ontstaat de indruk dat het kritieke punt vervaagd is tot een geheel gebied.

Zeér nauwkeurige experimenten van *Schneider*

^{*)} Voordracht gehouden voor de Sectie voor Fysische Chemie en Kolloïdchemie op 23 December 1954 ter gelegenheid van de Wintervergadering van de Koninklijke Nederlandse Chemische Vereniging.

^{**)} Tegenwoordig adres: Koninklijke/Shell-Laboratorium, Amsterdam.

e.m.³⁾ waarbij, door de hoogte van het vat zeer klein te nemen, de invloed van de zwaartekracht geëlimineerd wordt, pleiten overtuigend voor het bestaan van een kritiek punt, dus tegen een kritiek gebied.

Experimentele onderzoeken van de kritieke verschijnselen zijn om verscheidene redenen belangrijk. Allereerst is het nuttig om te kunnen beschikken over nauwkeurige waarden voor de kritieke grootheden, omdat, in verband met het theorema der overeenstemmende toestanden, dan veel voorspeld kan worden over het thermische gedrag van de stof. Bij de bestudering van vloeistofeigenschappen is voorts de dichtheid een grootheid, die men maar weinig kan variëren. Door in de omgeving van het kritieke punt te werken kan men echter de dichtheid met een factor twee tot drie verkleinen, waardoor men bijv. de invloed op de oplosbaarheid kan nagaan.

In dit artikel behandelen wij nu een reeds eerder geformuleerde hypothese, die een verklaring tracht te geven voor het bestaan van de kritieke toestand van een vloeistof. Volgens deze hypothese moet de totale energie bij het kritieke punt gelijk aan nul zijn. Eerst gaan wij na in hoeverre deze eis in overeenstemming is met de experimentele feiten, vervolgens wordt onderzocht langs welke weg een eventueel bewijs van de gestelde hypothese mogelijk zou zijn.

2. Formulering en toetsing van de hypothese.

Physisch is het kritieke punt het eindpunt van de dampspanningscurve; verwarmt men een vloeistof onder een druk hoger dan zijn dampspanning, dan nemen wij bij de kritieke temperatuur niets bijzonders waar. De hier te bespreken hypothese gaat nu uit van de veronderstelling, dat indien de kinetische energie groter wordt dan de potentiële energie, de vloeistof-toestand niet meer kan bestaan. Willen wij ons meer beeldend uitdrukken, dan kunnen wij zeggen dat zo lang als bij een vloeistof de kinetische energie kleiner is dan de (negatieve) potentiële energie de vloeistof, in evenwicht met zijn damp, gebonden is in zijn eigen volume. Omdat bij een bepaalde temperatuur maar één dampspanning kan bestaan, volgt hieruit tevens dat, in het punt waarbij de vloeistof continu in damp overgaat, de vloeistof identiek wordt met zijn coëxisterende dampfase.

Wij formuleren de hypothese nu als volgt: het kritieke punt van een stof wordt veroorzaakt door het feit dat bij het kritieke punt de kinetische energie (K_c) gelijk is aan de (negatieve) potentiële energie (U_c). Wiskundig luidt deze hypothese dus: $K_c + U_c = 0$. De berekening van de kinetische energie K_c geeft geen moeilijkheden. Uit de statistische mechanica volgt dat $K_c = \frac{3}{2} R T_c$ (R is de gasconstante, ≈ 2 cal/graad mol). De potentiële energie bestaat uit U'_c , die als cohaesie-energie natuurlijk negatief is, en het product $P_c V_c$, de potentiële energie, die de vloeistof t.o.v. zijn omgeving heeft (P_c en V_c zijn resp. de kritieke druk en het kritieke volume).

Een waarde voor U'_c , kan men verkrijgen uit de metingen van isothermen, zoals deze bijv. op grote schaal en zeer nauwkeurig zijn verricht op het Van der Waals laboratorium door Michels en medewerkers⁴⁾. De moeilijkheid is echter dat deze metingen meestal zijn gedaan voor temperaturen tussen 0° en 150 °C. Wij moeten daarom extrapoleren tot bijv. $T_c = 151$ °K voor argon. Dat deze handelwijze vrij nauwkeurig is volgt uit het feit, dat de waarde voor

U'_c van stikstof oorspronkelijk werd verkregen door van metingen tussen 0° en 150 °C te extrapoleren tot 126 °K. Deze waarde. — 455 cal/mol. kwam zeer goed overeen met de waarde van — 453 cal/mol, verkregen door een kleine extra-polatie van — 125 °C tot — 147 °C (126 °K) mogelijk geworden toen meer recente metingen van de isothermen van N_2 zich tot — 125 °C hadden uitgestrekt.

Een indruk van de afhankelijkheid van U'_c van de temperatuur geeft Tabel I. Alle waarden gelden voor één mol van de stof bij een dichtheid gelijk aan de kritieke dichtheid.

Tabel I.
De van der Waals-energie als functie van de temperatuur (cal/mol.).

	150°C	75°C	0°C	T_c
Argon	—409	—426	—455	—510 (151°K)
Stikstof	—333	—345	—373	—453 (126°K)
Methaan	—565	—621	—621	—660 (191°K)

In tabel II zijn de waarden voor de verschillende energieën gegeven. Volgens de hypothese moet $K_c + U_c = 0$ zijn. Het blijkt dat hieraan goed voldaan wordt, zodat een nader onderzoek van de hypothese gewettigd is.

Tabel II.

De waarden voor de kinetische en potentiële energie bij het kritieke punt (cal/mol.).

	U'_c	$P_c V_c$	U_c	K_c	$U_c + K_c$
Argon	—526	+87	—439	+449	+10
Stikstof	—453	+73	—380	+375	—5
Methaan	—677	+108	—569	+569	0

Een directe, nauwkeurige bepaling van U'_c is niet mogelijk, daar het zeer moeilijk is, het exacte verloop van de isothermen in de buurt van het kritieke punt te bepalen. Bovendien zijn de waarden voor de thermodynamische grootheden, door integratie te bepalen, gemiddeld zeker een factor tien onnauwkeuriger dan de PVT metingen zelf.

Habgood en Schneider⁵⁾ verkregen — 1116 cal/mol. voor de U'_c van xenon. Volgens de hypothese is $U'_c = -(3/2 RT_c + P_c V_c) = -1032$ cal/mol. Deze experimentele waarde is te hoog. Dit volgt uit de afhankelijkheid van U'_c , bij de kritieke dichtheid, van de temperatuur. Wij vinden een waarde, zeer dicht in de buurt van de hypothetische waarde nl. ≈ -1040 cal/mol. indien wij extrapoleren van $T_c + 50 = 340$ °K.

Wij willen nu een andere methode volgen voor het berekenen van U'_c om de hypothese voor H_2O en CO_2 te toetsen. De verdampingswarmte is de som van de inwendige verdampingswarmte (L) en de uitwendige arbeid, die bij de verdamping verricht moet worden, $P(V_g - V_l)$; L is gelijk aan het verschil in de van der Waals-energieën voor de vloeistof en de daarmee coëxisterende damp (P is de verzadigde dampspanning; V_g en V_l resp. het volume van de damp en van de vloeistof). Nu is de van der Waals-energie, in een verrassend goede benadering, een lineaire functie van de dichtheid van de stof.

Wij kunnen dus schrijven:

$$U'_c d_c = U'_l d_l = U'_g d_g; \dots (1)$$

met $L = U'_g - U'_l$ verkrijgt men de volgende formule voor U'_c :

$$U'_c = -L d_c (d_1 - d_g)^{-1} \dots \quad (2)$$

d_c = kritieke dichtheid, d_1 en d_g zijn de dichtheden van de vloeistof en de damp).

Deze formule moet natuurlijk met enige behoedzaamheid worden toegepast; bij voorkeur mogen d_1 en d_g niet te veel in grootte verschillen in verband o.a. met de invloed van de dichtheid op de rotatie van het molecuul.

Wij passen de formule voor U'_c toe voor een aantal temperaturen, dus voor verschillende waarden van L , d_g en d_1 . Hoewel wij in de buurt van het kritieke punt moeten werken om d_g en d_1 niet te veel te doen verschillen en de temperatuurafhankelijkheid zoveel mogelijk te elimineren, worden anderzijds de waarden voor L , d_g en d_1 onnauwkeuriger naarmate men dichter bij het kritieke punt komt.

In Tabel III geven wij een vergelijking met de hypothetische waarde $U'_c = -(3/2 RT_c + P_c V)$.

Tabel III.

De van der Waals-energie bij het kritieke punt berekend uit de verdampingswarmte.

	H_2O ($T_c = 374.2^\circ C$)	CO_2 ($T_c = 31.04^\circ C$)
Hypothetische waarde	-2220	-1070
Waarde volgens formule 2.	-2232 ($365^\circ C$) -2167 ($370^\circ C$) -2160 ($372^\circ C$)	-1059 ($28.05^\circ C$) -1036 ($29.93^\circ C$) -1033 ($30.41^\circ C$) -1000 ($31.01^\circ C$)

Binnen de foutengrens, die voor een belangrijk deel bepaald wordt doordat het (kleine) verschil van d_1 en d_g in de formule optreedt, is de overeenstemming bevredigend.

Wij kunnen verdere steun verkrijgen voor de bewering, dat deze hypothese de fysische oorzaak voor het bestaan van het kritieke punt aangeeft, indien wij kunnen aantonen dat $K_c + U_c$ ook gelijk aan nul is voor de stoffen, die een abnormaal gedrag vertonen. Deze stoffen zijn de helium-isotopen 3 en 4 en ook, hoewel in mindere mate, waterstof. Door de kleine massa van deze atomen doet bij lage temperatuur het golfkarakter van de materie zich gelden, waardoor dus de nulpuntsenergie, die verband houdt met de onzekerheidsrelatie van Heisenberg, een relatief grote waarde krijgt.

Het verband met de onzekerheidsrelatie kunnen wij als volgt inzien⁶⁾: in de vloeistof wordt een bepaald heliumatoom door de omringende atomen op een bepaalde plaats gelocaliseerd, met een onnauwkeurigheid Δq . Hieruit volgt met de relatie van Heisenberg voor de onzekerheid in de impuls $\Delta p \approx h/\Delta q$. Dit geeft voor de nulpuntsenergie, die dus van kinetische aard is, een bedrag van de orde van grootte van $\approx h^2/2m (\Delta q)^2$.

Voor helium krijgt deze (kinetische) nulpuntsenergie (Z) een waarde vergelijkbaar met die voor de translatie-energie. Dat de nulpuntsenergie de cohesie tussen de atomen kleiner maakt, blijkt uit het feit dat helium (4) bij het absolute nulpunt een driemaal zo groot volume heeft als men naar analogie met de andere edelgassen zou mogen verwachten. Bij het kritieke punt is het volume nog bijna tweemaal zo groot als zou volgen uit de Wet der Overeenstemmende Toestanden. Voor het lichte isotoop He (3) zijn deze getallen ruim 4 en ruim 2 maal.

De hypothese kan dus nu geschreven worden als: $K_c + U_c + Z_c = 0$. K_c kan exact berekend worden ($= 3/2 R T_c$ met een kleine correctie voor de ontar-

ding); voor U'_c werd een zo redelijk mogelijke waarde geschat m.b.v. de tabellen voor U' van Hirschfelder e.m.⁷⁾ en van Kirkwood e.m.⁸⁾. Z_c kon nu berekend worden. Deze aldus verkregen waarde voor Z_c kan dan vergeleken worden met de uitkomsten van de semi-theoretische interpolatie-formule van London⁹⁾, toegepast op het kritieke volume:

$Z = N^2 h^2 a / 2\pi M (R - 1.12a)^2 (R + 0.713a)$, hierin is M het atoomgewicht, $NR^3 = V$, en a de diameter van het deeltje (a voor helium = $2.65 \text{ \AA}$).

Tabel IV.

De kritieke grootheden en de waarden voor de verschillende energieën van He en H_2 bij het kritieke punt.

	T_c ($^\circ K$)	P_c (atm)	V_c (cm^3)	K_c	$P_c V_c$	U_c^1	Z_c (hyp.)	Z_c (L)
Helium (3)	3.34	1.15	72	11	2	-24	11	11
Helium (4)	5.20	2.26	57.8	14	3	-27	10	11
Waterstof	23.2	13.0	67.0	98	21	-140	21	24

Deze overeenstemming is zo goed als men zich maar wensen kan. Het is echter noodzakelijk deze resultaten kritisch te bekijken. De formule van London is een interpolatieformule tussen de formules voor de twee grensgevallen, grote dichtheid en zeer kleine dichtheid, die men redelijk exact kan afleiden. Het werk van Dugdale en Simon¹⁰⁾ over de smeltlijn van He gaf goede overeenstemming met de formules van London.

Een formule van Prigogine voor Z , die geldig is voor grote dichtheden (dus de vloeistofoestand van $0^\circ K$ tot kookpunt) geeft voor He (4) 12 cal/mol. (voor H_2 27 cal/mol.). In verband met het geldigheidsbereik van de formule is deze waarde echter zeker iets te groot. Te zeggen, dat de „hypothetische” waarde voor Z_c niet in strijd is met de „theoretische” waarde is misschien te pessimistisch uitgedrukt, anderzijds mogen wij zeker niet zeggen dat er een volledige overeenstemming bestaat omdat wij de juiste theoretische waarde van Z_c niet kennen en ook U'_c niet exact bekend is.

Om de waarden voor U'_c en Z_c nader te toetsen hebben wij de verdampingswarmten van He (4) voor enige temperaturen uitgerekend, waarbij aangenomen werd, dat U'_c evenredig is met de dichtheid terwijl voor Z de formule van Prigogine werd genomen. Wij verkregen goede overeenstemming tussen de experimentele en de aldus berekende waarden voor de verdampingswarmten, niet alleen voor He (4), maar ook voor He (3) en H_2 . (Resultaten voor He (3) en H_2 nog niet gepubliceerd).

Uit het „self-consistent” zijn van de uitdrukkingen voor U' en Z mogen wij concluderen, dat de exacte waarden voor U'_c en Z_c niet veel kunnen verschillen van de in Tabel IV gereproduceerde waarden.

3. De toestandvergelijking en de dampspanningsformule.

De toestandsvergelijking van Van der Waals geeft een redelijke kwalitatieve beschrijving van het gedrag van een gas. Om een meer quantitative overeenstemming te verkrijgen zijn een groot aantal wijzigingen van de toestandsvergelijking voorgesteld.

Een aantal van deze vergelijkingen kunnen wij als volgt schrijven:

$$(P + a/T^m V^n) (V - bV^s) = RT$$

De thermodynamische formule $\left(\frac{\partial U^1}{\partial V}\right)_T = T \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V - P$ geeft nu voor U' de betrekking: $U' = -(m+1)$

$a/(n-1) T^m V^{n-1}$, zodat U_c' berekend kan worden.

Tabel V.

De waarde van K_c/U_c volgens de verschillende toestandsvergelijkingen.

	n	m	s	
Van der Waals (1873)	2	0	0	$K_c = -2 U_c$
Berthelot (1901)	2	1	0	$K_c = -0.80 U_c$
Eyring e.m. (1937)	2	0	$2/3$	$K_c = -1.21 U_c$
Benson e.m. (1951)	$5/3$	$2/3$	$-1/2$	$K_c = -0.75 U_c$

In Tabel V zijn de resultaten weergegeven. Het blijkt dat volgens elke vergelijking K_c en U_c van dezelfde orde van grootte moeten zijn. Opmerkelijk is ook dat de waarden voor K_c/U_c zowel groter als kleiner dan 1 blijken te zijn, hetgeen mede het probleem of $K_c + U_c$ principieel gelijk aan nul moet zijn belangwekkend maakt.

Zoals bekend vindt men de waarden voor de kritieke grootheden door $(\partial P / \partial V)_T$ en $(\partial^2 P / \partial V^2)_T$ gelijk aan nul te stellen.

Volgens de vergelijking van van der Waals geldt dan:

$$V_c = 3b, T_c = 8/27 R. a/b \text{ en } P_c = 1/27. a/b^2. \text{ Met } U_c' = -a/V_c$$

verkrijgt men dan de waarde uit Tabel V: $K_c = -2U_c$.

Van Laar, die uitvoerige onderzoeken aan de vergelijking van van der Waals heeft gewijd¹³⁾, vond dat men betere overeenstemming met het experiment verkrijgt indien men T_c en P_c , uitgedrukt in a en b , gelijk houdt, maar voor V_c $3b$ vervangt door $\approx 2b$. Met deze wijziging wordt $K_c = -1.04 U_c$, hetgeen dus steun aan onze hypothese verleent.

Van der Waals heeft de volgende semi-empirische formule voor de verzadigde dampspanning p opgesteld: $\ln P/P_c = k(1 - T_c/T)$. Uit de Wet der Overeenstemmende Toestanden volgt dat k een universele constante is, die gelijk is aan de waarde voor het quotient $(T/P \cdot \partial P / \partial T)$ bij het kritieke punt; de experimentele waarde voor $k \approx 7$.

Gebruik makende van de hypothese kunnen wij k ook theoretisch berekenen door in de formule van Clapeyron-Clausius de latente verdampingswarmte H te elimineren m.b.v. de reeds, in een andere vorm, gebruikte formule: $H = L + P(V_g - V_l) = U_c' - V_c(1/V_l - 1/V_g) + P(V_g - V_l)$; volgens de hypothese is $U_c' = -(3/2 RT_c + P_c V_c)$.

Wij vinden dan voor k : $k = 2 + 3/2 C$, C is de kritieke coëfficiënt: $RT_c/P_c V_c$. Aangezien C ongeveer 3.4 is, stemt de „theoretische” waarde goed met de empirische overeen. Volgens de vergelijking van van der Waals is $k = 4$, stelt men $V_c \approx 2b$, dan wordt $k \approx 8$.

Empirisch blijkt dat voor grotere waarden van C ook k groter is. De theoretische formule geeft dit ook goed weer, hoewel k (theor.) in het algemeen groter is dan k (exp.). De reden hiervoor is waarschijnlijk, dat k (theor.) de waarde aangeeft precies bij het kritische punt, terwijl k (exp.) bepaald wordt uit de helling van de lijn voor $\ln P/P_c = k(1 - T_c/T)$ over een uitgebreid temperatuurgebied.

Experimenteel blijkt dat k in de buurt van het kritieke punt snel in waarde toeneemt.

Voor H_2O bijv. is $k = 7.67$ voor $T = 0.99 T_c$ en $k > 8.1$ voor $T = T_c$. Theoretisch, met $C = 4.46$, vindt men $k = 8.7$.

4. De gestoorde rotatie van moleculen in de vloeistofoestand.

Wij willen nu de hypothese gaan toepassen op de gestoorde rotatie van moleculen in de vloeistofoestand. Indien twee roterende moleculen met elkaar botsen wordt een gedeelte van de rotatie-energie, die als intramoleculaire energie voor de beschouwde hypothese geen rol speelt, omgezet in afstotende potentiële energie. Dit gedeelte van de potentiële energie kan natuurlijk niet onderscheiden worden van de afstotende potentiële energie, waarin bij botsing een gedeelte van de kinetische energie wordt omgezet. Naarmate wij een gas meer comprimeren, wordt een groter gedeelte van de oorspronkelijke rotatie-energie omgezet in afstotende potentiële energie, daar de duur van een botsing een steeds groter deel wordt van de tijd tussen twee botsingen.

M.b.v. de beschouwde hypothese kunnen wij als volgt een waarde verkrijgen voor de rotatie-energie van de moleculen, die bij het kritieke punt vrij roteren.

Uit metingen van isothermen van CO_2 door Michels e.m.⁴⁾ blijkt dat de totale energie (dus $K_c + U_c +$ vibratie- + rotatie-energie) bij het kritieke punt 425 cal/mol is. Daar uit de Raman- en infra-rood spectra blijkt, dat de vibraties in de vloeistofoestand nagenoeg niet verschillen van die in de gastoestand, kan m.b.v. de bekende frequenties (1351 cm^{-1} , 2396 cm^{-1} en $2 \times 672 \text{ cm}^{-1}$) de vibratie-energie bepaald worden op 175 cal/mol.

Stellen wij nu $K_c + U_c = 0$, dan wordt de rotatie-energie van de vrij roterende moleculen $425 - 175 = 250 \text{ cal/mol.}$, d.i. ca. 40 % van de waarde in de verdunde gastoestand (de rotatie van het lineaire molecule bezit 2 vrijheidsgraden, dus $2 \times \frac{1}{2} RT_c = 604 \text{ cal/mol.}$, daar $T_c = 304^\circ K$). Op analoge wijze vinden wij dat voor aetheen en propeen de rotatie-energieën resp. 73 % en 69 % van de normale waarden bedragen.

Op twee verschillende wijzen kunnen wij deze getallen enigszins plausibel maken.

In de eerste plaats uit het rotatie-Raman effect. Weiler¹⁵⁾ vond dat voor CO_2 , bij een dichtheid te vergelijken met de kritieke dichtheid, de intensiteit van de rotatie-overgangen slechts ongeveer één derde bedroeg van de theoretische waarde volgens de formule van Placzek en Teller. Nemen wij aan dat de intensiteit evenredig is met het aantal vrij roterende moleculen dan krijgen wij dus een percentage van dezelfde orde van grootte voor het aantal vrij roterende moleculen als hiervoor met behulp van de hypothese gevonden werd. Identiek kunnen deze bedragen niet zijn, daar bij botsing niet alle rotatie-energie in potentiële energie wordt omgezet.

Aangenomen is dus verder dat de waarschijnlijkheid voor emissie of absorptie van een rotatiequant weinig beïnvloed wordt door de dichtheid. Deze onderstelling wordt gesteund door het feit dat de intensiteitscurve bij vergroting van de druk dezelfde vorm behoudt.

In de tweede plaats kan men de formules uit de kinetische gastheorie toepassen. Nemen wij aan dat twee moleculen nog in de botsingstoestand verkeren indien hun oppervlakken op minder dan een afstand b (b klein vergeleken met de diameter) van elkaar verwijderd zijn, dan is de gemiddelde botsingstijd $t = b(\pi M/RT)^{1/2}$, hierin is M het molecuulgewicht.

De lengte van een CO_2 -molecuul is $\approx 5.1 \text{ \AA}$ en

de „dikte“ = 2.7 Å. Het is daarom redelijk om aan te nemen, dat voor een vrije rotatie b groter moet zijn dan 1.0 Å. Wij vinden dan voor de gemiddelde botsingstijd 0.7×10^{-12} sec, terwijl de tijd tussen twee botsingen ongeveer 10^{-12} sec bedraagt.

De formule voor t , toegepast op de omstandigheden bij het kritieke punt, is natuurlijk een ruwe benadering, daar het aantal botsingen van drie moleculen van dezelfde orde van grootte wordt als dat van twee moleculen. Voorts is het niet mogelijk om voor b en de diameter onbetwistbare waarden aan te geven. Voor elke redelijke keuze van de grootheden blijkt echter, dat gedurende meer dan de helft van de tijd de moleculen in een botsende toestand verkeren, hetgeen dus mede in overeenstemming is met de resultaten verkregen met behulp van de hypothese.

5. Nadere beschouwingen over de hypothese.

De experimentele gegevens voor Ar, Xe, CH₄, N₂, H₂O, CO₂, aetheen en propaan zijn in overeenstemming met de beschouwde hypothese; binnen de foutengrens is $K_c + U_c = 0$. De resultaten voor de nulpuntsenergie, toestandsvergelijking en gestoorde rotatie sluiten hier ook goed bij aan.

In een recent artikel publiceerde Palmer¹⁶⁾ enige resultaten betreffende de instelling van het evenwicht in de buurt van het kritieke punt. Palmer vond dat als men de temperatuur zeer langzaam liet toenemen het evenwicht in het kritieke gebied zich steeds continu instelde. Bij dalende temperatuur echter, dus van de dampkant af, stelde het evenwicht zich uiterst langzaam in. Hieruit werd geconcludeerd dat in de kritieke toestand de kinetische en de potentiële energie praktisch aan elkaar gelijk zijn. Deze experimenten zijn echter nog geen bewijs voor de juistheid van de hypothese, al kunnen zij omgekeerd hiermede wel verklaard worden.

Als volgt kan men de fenomenologische beschrijving, gegeven door de hypothese, in verband brengen met de moleculaire opbouw van de materie. Een formulering, gelijkwaardig aan de hypothese luidt: de gemiddelde kinetische energie van een molecule is gelijk aan de gemiddelde potentiële energie van dat molecule t.o.v. dat deel van het systeem, dat ligt beneden het vlak, loodrecht op de snelheidsvector. In beide gevallen heeft nl. de potentiële energie betrekking op hetzelfde aantal wisselwerkingstermen of anders gezegd: men moet *per molecule* een gelijk aantal paren doorbreken of men nu één bepaald molecule onttrekt aan de helft van het systeem of alle moleculen tegelijkertijd op zeer grote afstand brengt.

Indien dus de kinetische energie deze waarde verkrijgt dan zijn de moleculen niet langer aan elkaar gebonden maar kunnen zich vrij door de gehele beschikbare ruimte bewegen. In dit punt wordt dus $\{\delta V / \delta T\}_P$ oneindig groot, hetgeen wiskundig gelijkwaardig is aan $\{\delta P / \delta V\}_T = 0$. Hiermede kan men tevens verklaren dat bij het naderen van het kritieke punt de entropie zo snel toeneemt. Zolang de kinetische energie kleiner is dan de potentiële energie zijn de moleculen voor het grootste gedeelte van de tijd gelocaliseerd in een kleine ruimte. Wordt nu deze kinetische energie gelijk aan de potentiële energie, dan is het energetisch mogelijk voor elk molecule zich door het gehele systeem te bewegen. In een kort temperatuurstraject krijgt dus het systeem de gehele rest (of bijna de gehele rest) van de z.g. communal en-

tropy (de communal entropy is het gedeelte van de entropie, dat berust op de delocalisering van de moleculen).

De term $P_c V_c$ in de uitdrukking voor de totale energie geeft de energie aan, die het systeem ten opzichte van zijn omgeving heeft; deze energie komt vrij indien men de moleculen naar het oneindige gebracht denkt. Men kan dit het beste inzien door in het systeem een klein gedeelte afgegrensd te denken. Worden nu de moleculen uit dit gebied op zeer grote afstand van elkaar gebracht, dan draagt de rest van het systeem de energie $P_c V_c$ hiertoe bij.

Indien de hypothese juist is moet een exact bewijs gegeven kunnen worden met de methodes der statistische mechanica. Wiskundig is het echter zeer lastig om een systeem te behandelen, dat uit een groot aantal, met elkaar in wisselwerking zijnde moleculen bestaat. Meestal vervangt men een dergelijk n -deeltjes probleem door n één-deeltjes problemen, waarbij men elk molecule in een soort gemiddeld veld van de andere moleculen laat bewegen (bijv. in de vloeistoftheorie van Lennard-Jones en Devonshire). Meer exacte behandelingswijzen (bijv. de condensatietheorie van Mayer), waarbij de wisselwerking tussen de moleculen beter in rekening wordt gebracht, stuiten op grote tot nu toe niet opgeloste wiskundige moeilijkheden. Zouden deze mathematische problemen in de toekomst echter opgelost worden dan zou de hier besproken hypothese, indien geldig, in een goede theorie der condensatie besloten moeten liggen. Het omgekeerde van de hypothese is natuurlijk niet geldig. De totale energie kan wel gelijk aan nul zijn, zonder dat het systeem in de kritieke toestand is. De kritieke toestand heeft echter alleen zin als men een vloeistof in evenwicht met zijn verzadigde damp beschouwt, dus op de dampspanningskromme, en het eindpunt van deze kromme, het kritieke punt, wordt dan veroorzaakt doordat de kinetische energie gelijk wordt aan de potentiële energie. De curve, die geeft bij welke druk en volume de energie = 0 wordt, ligt geheel in het gasgebied; het kritieke punt is het eindpunt van deze curve (vgl. J. Chem. Phys. 21, 593, 1954).

De hypothese kan natuurlijk ook op metalen worden toegepast. Het enige metaal, waarvoor wij enigszins de kritieke grootheden kennen is kwik ($T_c = 1900^\circ \text{K}$, $V_c = 44 \text{ cm}^3$ en $P_c \approx 1000 \text{ atm}$). Dit geeft voor de potentiële energie in het kritieke punt -6700 cal/mol . Passen wij op de waarden voor de dampspanningscurve van Hg (Frl. Bender¹³⁾, geciteerd door van Laar) dezelfde procedure toe als voor CO₂ en H₂O dan vinden wij voor $U_c' 5000 \approx 7000 \text{ cal/mol}$.

Hoewel de waarde voor U_c' niet onredelijk lijkt i.v.m. de experimentele sublimatie-energie van $\approx 16000 \text{ cal/mol}$, is de dampspanningscurve van Hg niet voldoende nauwkeurig bekend om U_c' enigszins exact te kunnen berekenen.

Het zou misschien interessant zijn het vloeistof-damp evenwicht van Hg nauwkeurig te bepalen en tevens het elektrische geleidingsvermogen van het vloeibare Hg in evenwicht met zijn damp, te meten. Conclusies zouden hieruit kunnen worden getrokken over de overgang van de metaalverbinding in van der Waals-London-binding en de wijze waarop bij kleinere vloeistofdichtheden de geleidingselectronen gelocaliseerd worden.

Discussie:

Dr. J. L. Meyering vraagt:

1. Ik heb niet precies begrepen waarom volgens de theoretische verklaring $K_e + U_e = 0$ alleen voor het kritieke punt zou gelden en niet bijv. voor het kookpunt bij 1 atm.

2. Is genoemde betrekking gedacht exact te gelden of slechts als goede benadering?

Antwoord:

1. De hypothese gaat uit van de gedachte, dat indien de kinetische energie groter wordt dan de potentiële energie geen toestand meer kan bestaan met een bepaald eigen volume, de moleculen zijn als het ware niet meer tot één groot geheel gebonden. Er zijn dan in één systeem niet meer twee verschillende dichtheden mogelijk, nl. die van een vloeistof en de daarmee coëxisterende damp.

Het kookpunt is een willekeurig punt van de dampspanningskromme. Boven de kooktemperatuur is de vloeistofoestand; dus binding in eigen volume mogelijk; boven de kritieke temperatuur niet meer.

2. De genoemde betrekking is gedacht exact of nagenoeg exact te gelden. De gebruikelijke voorwaarden voor het kritieke punt moeten hieruit kunnen worden afgeleid.

Prof. Dr. Ir. J. Smittenberg vraagt:

Uw werkhypothese $K_e = -U_e$ is strijdig met de elementaire toestandsvergelijking van van der Waals. Is het omgekeerd mogelijk, op grond van Uw hypothese, tot een eenvoudige ge-

corrigeerde vorm voor de toestandsvergelijking van van der Waals te komen?

Antwoord:

Dit is inderdaad geprobeerd¹⁷⁾. Opgemerkt moet echter worden dat een eenvoudige quantitatieve toestandsvergelijking onmogelijk is, daar n , m en s zelf weer functies van P , V en T zijn.

In verband met de experimentele resultaten en algemene theoretische beschouwingen is het beste om $n = 2$ te stellen; voor een redelijk temperatuur- en drukgebied is m dan $= 1/3$. Om nu overeenstemming te verkrijgen met de hypothese moet s ook $= 1/3$ genomen worden, hetgeen aansluit bij het feit, dat de waarde $2/3$ voor s (verg. van Eyring) waarschijnlijk iets te hoog is. De vergelijking wordt dus:

$$(P + a/T^{1/3}V^2)(V - bV^{1/3}) = RT.$$

De waarde voor de kritieke coëfficiënt C (nl. 2.5) volgens deze vergelijking is echter te laag. De eis om hiervoor een goede waarde te geven is echter vrij streng en, doordat fouten elkaar kunnen compenseren, niet altijd een bruikbare maatstaf.

De eenvoudige vergelijking met $n = 1.62$ en $m = s = 0$ voldoet ook aan de hypothese. Deze vergelijking komt nagenoeg overeen met de vergelijking van Dietirici (met $n = 1.67$), verkregen als een empirische verbetering van de vergelijking van van der Waals. Waarde voor $C = 3.70$ stemt goed overeen met $C(\text{exp.}) = 3.40$. Verder kloppen de punten $P = 0$, $P = P_c$ en $P = \infty$ (grensvolume voor V by $P \propto 0.25 V_c$ i.o. met experimenten).

Beide vergelijkingen geven een bevredigende kwalitatieve overeenstemming met de isothermen van Ar en N_2 .

- 1) Maass, O., Chem. Revs. 23, 17 (1938). Overzichtsartikel.
- 2) Mayer, J. E., J. Chem. Phys. 6, 87 (1938) en idem 19, 1024 (1951); Mayer, J. E. en Mayer, M. G., Statistical Mechanics (1940, hoofdstuk 14).
- 3) Schneider, W. G. en Habgood, H. W., J. Chem. Phys. 21, 2080 (1953); Baehr, H. D., Z. Electrochem. 582, 416 (1954).
- 4) Ar: Michels, A., Lunbeck, R. J. en Wolkers, G. J., Physica 15, 689 (1949).
 N_2 : Michels, A., Wouters, H. en Boer, J. de, Physica 7, 585 (1936).
Michels, A., Lunbeck, R. J. en Wolkers, G. J., Physica 17, 801 (1951).
 CH_4 : Michels, A. en Nederbragt, G. W., Physica 7, 569 (1936).
 CO_2 : Michels, A., Blaisse, B. en Michels, C., Proc. Roy. Soc. (London) A 160, 358 (1937).
- 5) Xe: Schneider, W. G. en Habgood, H. W., Can. J. Chem. 32, 164 (1954).
- 6) Boer, J. de, Ned. Tijdschr. Natuurk. 16, 89 (1950).
- 7) Wentorf, R. H., Buehler, R. J., Hirschfelder, J. O. en Curtiss, C. F., J. Chem. Phys. 18, 1484 (1950).

- 8) Kirkwood, J. G., Lewinson, V. A. en Alder, B. J., J. Chem. Phys. 20, 930 (1952).
- 9) London, F., Proc. Roy. Soc. (London) A 153, 576 (1936).
- 10) Dugdale, J. S. en Simon, F. E., Proc. Roy. Soc. (London) A 218, 291 (1953).
- 11) Prigogine, I., Advances in Phys. 3, 131 (1954).
- 12) Eyring, H. en Hirschfelder, J. O., J. Chem. Phys. 5, 249 (1937); Benson, S. W. en Golding, R. A., J. Chem. Phys. 19, 1413 (1951).
- 13) Laar, J. J. van, Die Zustandsgleichung von Gasen und Flüssigkeiten (1924).
- 14) Michels, A., Bijl, N. en Michels, C., Proc. Roy. Soc. (London) A 160, 376 (1937).
- 15) Weiler, J., Ann. Chem. Phys. 23, 493 (1935).
- 16) Palmer, H. B., J. Chem. Phys. 22, 625 (1954), blz. 633.
- 17) Dranen, J. van, opstelling van de hypothese: J. Chem. Phys. 20, 1175 (1952), idem 21, 567, 1404 (1953) en idem 22, 1265 (1954).
Nulpuntsenergie: J. Chem. Phys. 21, 2095 (1953); 23, 213 (1955).
Toestandsvergelijking: J. Chem. Phys. 21, 2095 (1953).
Gestoorde rotatie: J. Chem. Phys. 21, 1405 (1953); 23, 218 (1955).

IJkpunten voor thermometrie

2: IJkpunten bij 14.5, 48, 69 en 93° C

door W. M. Smit

536.51.089.68

1. IJkpunt bij 14.51° C.

Op onze vorige mededeling, zie Chem. Weekblad 51, 319 (1955), mochten wij een groot aantal van belangstelling getuigende reacties ontvangen. Daaronder was er één van een meteorologisch station dat, in verband met nautische onderzoekingen, bijzonder geïnteresseerd was in een ijkpunt bij 15° C. In de reeks van door ons reeds onderzochte stoffen troffen wij toevalligwijze een stof aan die een zeer fraai ijkpunt geeft bij $14.51 \pm 0.01^\circ \text{C}$. Dit ijkpunt is thans ook voor andere belangstellenden verkrijgbaar. De ijkampul voor deze temperatuur heeft dezelfde gedaante

en kan op dezelfde eenvoudige wijze gebruikt worden als de reeds eerder vermelde ijkampul voor 21.49°C .

2. IJkpunten bij 48.16, 68.96 en 93.13° C.

Inmiddels is een voldoende voorraad ijkampullen gereed gekomen voor de volgende temperaturen: 48.16 ± 0.02 , 68.96 ± 0.02 en $93.13 \pm 0.02^\circ \text{C}$. Deze ampullen zijn geschikt voor thermometers met een diameter tot 8 mm en een kwikreservoir ter lengte van 15 mm. De vorm van de ampullen voor temperaturen boven 25°C wijkt van de voorgaande af (zie fig. 1).

De ampullen voor temperaturen boven 25°C geven

slechts betrouwbare resultaten indien zij gebruikt worden in combinatie met een voor dit doel speciaal geconstrueerd eenvoudig verwarmingstoestel (zie fig. 2).

Voor een ijking wordt de thermometer in de insteek

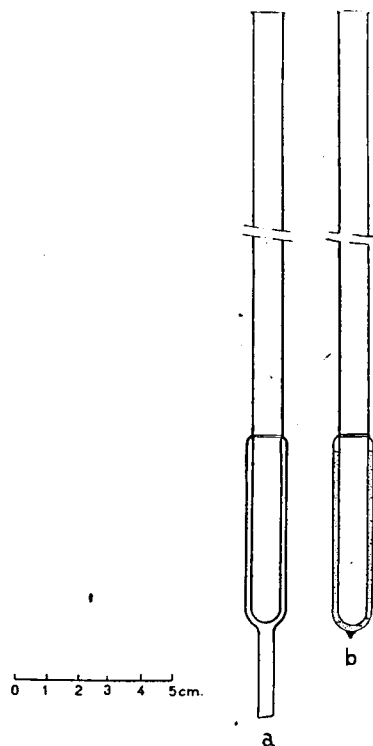


Fig. 1. Ijkampul voor temperaturen boven 25° C.
a: voor de vulling, b: gereed.

van de ampul gebracht, zodat het reservoir op de bodem van de insteekbuis rust; hierbij wordt kwik als contact-vloeistof gebezigd. De ampul wordt daarna in de centrale opening van het verwarmingstoestel geplaatst. Het toestel wordt vervolgens op een voorgeschreven wijze elektrisch verwarmd. Na het bereiken van de evenwichtstemperatuur wordt de ijkampul in verticale richting zodanig verplaatst, dat de top van de kwikdraad zich juist ter hoogte van de lijn AB bevindt (zie fig. 2). In het toestel zijn op deze plaats twee met glas afgedichte openingen aangebracht waardoor de thermometer belicht en waargenomen kan worden.

Bij de ijking verschilt de inwendige temperatuur van het verwarmingstoestel over de gehele lengte van de kwikdraad slechts weinig van de ijktemperatuur. Als gevolg hiervan kan meestal de z.g. correctie voor de uitstekende kwikdraad bij de ijking verwaarloosd worden.

Een ijking duurt ongeveer 90 minuten. Wanneer een waarnemer enige ervaring met het toestel heeft opgedaan heeft hij ruimschoots gelegenheid, naast de ijking, andere werkzaamheden te verrichten.

Een tekening van het verwarmingstoestel met aanwijzingen voor vervaardiging en gebruik wordt bij aflevering van ijkampullen gratis verstrekt. Voor hen die het verwarmingstoestel in eigen beheer vervaardigen bestaat gelegenheid hun toestel door het C.I.P.C. te laten keuren. Desgewenst kan het C.I.P.C. bemiddeling verlenen om het verwarmingstoestel onder toezicht tegen kostende prijs te doen vervaardigen.

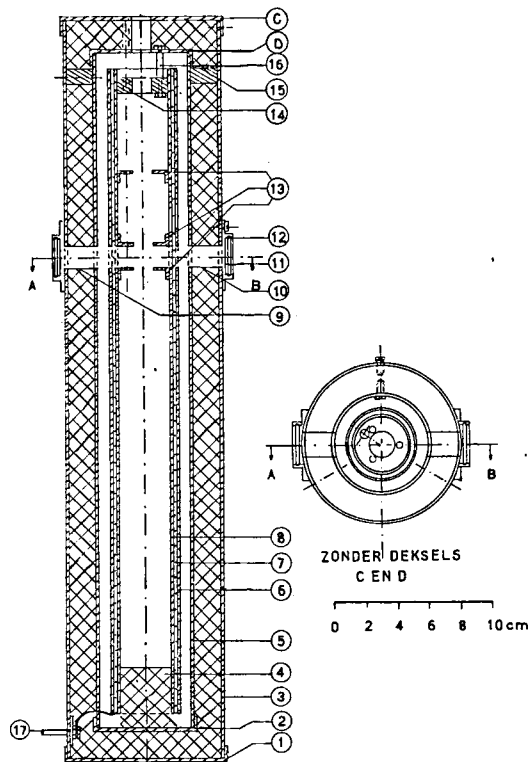


Fig. 2. Verwarmingstoestel voor ijkampullen.
Het toestel bestaat uit twee coaxiale cylinders (8 en 6) waartussen zich het verwarmingselement 7 bevindt. De cylinder 6 is van onderen afgesloten met een prop isolatiemateriaal 4.

Het geheel is geplaatst in een isolerend huis gevormd door de buizen 3 en 5 en de deksels 1, 2, C en D.

Volledigheidshalve wordt medegedeeld dat in een voordracht gehouden op het XIVe Congres van de International Union of Pure and Applied Chemistry te Zürich (Juli 1955) aan het „thermometrie project” ook internationale bekendheid gegeven is.

Aanvragen voor nadere inlichtingen, ampullen of verwarmingstoestellen kunnen gericht worden aan:

Het Centraal Instituut voor Fysisch-chemische Constanten, Biltstraat 172, Utrecht.

Centraal Instituut voor Fysisch-chemische Constanten. Augustus 1955.

Nut Wetenschap en Techniek

Union

543/545 : 061.22(100)

De Analytische Sectie van de
Union International de Chimie pure et
appliquée

De Analytische Sectie van de IUPAC kiest bestuursleden.

De Analytische Afdeling van de Internationale Vereniging voor Zuivere en Toegepaste Chemie heeft vier nieuwe leden in het afdelingsbestuur gekozen. Het zijn de heren S. E. Q. Ashley van de General Electric Company (Louisville, Kentucky, Ver. St.), Dr. R. Belcher van de Universiteit van Birmingham, Prof. G. Schwarzenbach van de Universiteit van Zürich en Dr. F. D. Tümmeler van de Shell Development Company (Emeryville, Cali-

fornië, Ver. St.); deze leden hebben zitting voor de tijd van vier jaar, behalve de heer *Ashley*, die voor twee jaar gekozen is.

De verkiezingsuitslagen zijn bekendgemaakt na onderzoek van een schriftelijke stemming door de afdelingsleden op de vergadering van het afdelingsbestuur in Zürich op 21 en 27 Juli, tijdens de in het Zwitserse Bondsinstituut voor Techniek gehouden XVIIIe conferentie van de IUPAC. Tijdens dezelfde vergadering is Dr. *Tümmeler* door het afdelingsbestuur tot afdelingssecretaris gekozen, een functie die hij tot 1959 zal bekleden. Hij volgde de heer *Ashley* op, die de functie sedert 1949 heeft vervuld. Op de vergadering van 21 Juli betuigde het afdelingsbestuur zijn grote dankbaarheid aan de heer *Ashley* voor al het werk dat hij ten behoeve van de afdeling heeft verricht.

De afdelingsvoorzitter, Prof. *I. M. Kolthoff* van de Universiteit van Minnesota (Minneapolis, Ver. St.), de vice-voorzitter, de heer *R. Clark Chirside* van de General Electric Company (Wembley) en de secretaris vormen het dagelijks bestuur van de afdeling. De overige vier leden van het bestuur van de Analytische Sectie zijn: Prof. *G. Duyckaerts* van de Universiteit van Luik; Prof. *C. J. van Nieuwenburg* van de Technische Hogeschool van Delft; Prof. *L. G. Sillén* van het Koninklijk Instituut voor Techniek in Stockholm; Prof. *Dr. M. K. Zacherl* van de Veeartsenijkundige Hogeschool in Wenen. De bestuursperiode van deze zes leden eindigt in 1957.

De leden wier bestuursperiode dit jaar afliep zijn Prof. *F. Feigl* uit Rio de Janeiro, Dr. *J. I. Hoffman* van het Amerikaanse National Bureau of Standards (Washington, D.C.) en Prof. *Dr. P. E. Wenger* van de Ecole de Chimie de l'Université (Genève). Prof. *Wenger* heeft van 1951 tot 1955 de functie van vice-voorzitter van de Vereniging bekleed en is een der leidende figuren bij de reorganisatie van de Analytische Sectie sinds 1948 geweest.

Bijzonderheden over het Congres in Lissabon.

In verband met het in 1956 in Lissabon onder bescherming van de Analytische Sectie van de Union te houden Internationale Analytische Congres is besloten, dat alle in te zenden voordrachten werkelijk nieuwe bijdragen moeten zijn; tijdschriftartikelen zullen geweerd worden. Teneinde voordrachten van zo groot mogelijk wetenschappelijk belang te verkrijgen, is aan de nationale bij de Vereniging aangesloten verenigingen verzocht, de in te zenden voordrachten voor hun respectievelijke landen geheim te houden.

Het Analytische Congres van Lissabon, het XVe congres van de IUPAC, wordt op touw gezet door een organisatiecommissie van chemici in Portugal, waarvan Prof. *Dr. P. A. Laurent*, van het Instituto Superior Técnico, Avenida Rovisco Pais, algemeen secretaris is. Het Congres zal in de volgende afdelingen gesplitst worden: (1) microchemische methodes, (2) biologische methodes, (3) elektrische methodes, (4) optische methodes, (5) radiochemische methodes, (6) organische complexen, (9) algemeen en (10) normalisatie van methodes en verschillende toepassingen. Voor nadere inlichtingen betreffende het Congres wende men zich tot Prof. *Laurent*, aan bovengenoemd adres.

Werkzaamheden van de Commissies der Analytische Sectie.

Alle commissies van de Analytische Sectie zijn het afgelopen jaar zeer actief geweest, terwijl twee er van mededelingen over a.s. publicaties hebben gedaan. De onder leiding van Prof. *J. Gillis* (Rijksuniversiteit van Gent) staande commissie voor analytische reacties bericht, dat de door Prof. *C. Duval* (Nationaal Centrum voor Wetenschappelijk Onderzoek, Parijs) voorbereide monografie over de colorimetrie van anorganische verbindingen kort geleden onder auspiciën van de Analytische Sectie is gepubliceerd.

De onder leiding van Prof. *L. G. Sillén* (Koninklijk Instituut voor Techniek, Stockholm) staande commissie voor evenwichtsgegevens, heeft een groot aantal gepubliceerde gegevens over dit onderwerp verzameld. Tot heden heeft Prof. *J. Bjerrum* (Universiteit van Kopenhagen) een volledig stel tabellen over stabiliteitsconstanten van anorganische complexen en chelaatverbindingen (ten getale van een paar duizend) samengesteld, die de literatuur tot 1953 bestrijken. Na verdere redactionele arbeid en bijwerken van de gegevens tot eind 1955 door Prof. *Schwarzenbach* en Prof. *Sillén* zullen deze belangrijke tabellen in 1956 worden uitgegeven door de Chemical Society of London, met steun van de IUPAC. Deze commissie is eveneens bezig met het maken van een kritische compilatie, met illustratieve figuren, betreffende de oplosbaarheid van hydroxyden, oxyhydraten, weinig oplosbare sulfaten, metaalsulfiden en zilverhalogeniden.

De onder leiding van Dr. *R. G. Bates* (U.S. National Bureau of Standards, Washington, D.C.) staande commissie voor electrochemische gegevens verzamelt speciale electrochemische gegevens van belang voor de analytische chemie, in het bijzonder voor oxydatie-reductiepotentialen bij verschillende ionensterkte in verschillende electrolyten; tot heden zijn de gegevens over 52 der elementen voltooid en het werk aan de rest begint in de herfst. Er wordt een systematische verzameling van speciale cijfers over polarografische eigenschappen aangelegd; men heeft een norm opgesteld om uniformiteit in de weergave van gegevens (halve-golf-potentiaal, diffusiestroom), experimentele voorwaarden (oplosmiddel, pH, maximum-storing-eliminator, soort van micro-electrode), verwijzingen en verklaringen te verkrijgen. Men is gereed gekomen met een kritische beoordeling van de nauwkeurigheid en beperkingen der verschillende methodes waarmee de dissociatieconstanten verkregen zijn. Aangezien het oplosmiddel een fundamentele rol speelt bij de zuur-base dissociatie, zijn de constanten gerangschikt naar het oplosmiddel; men heeft ongeveer 80 oorspronkelijke artikelen bestudeerd en constanten voor 50 verbindingen verzameld.

De onder leiding van Prof. *G. Duyckaerts* (Universiteit van Luik) staande commissie voor optische gegevens is bezig met de voorbereiding van een kritische compilatie van numerieke gegevens over absorptiespectra en extinctiecoëfficiënten van in de analytische chemie gebruikte verbindingen; tot heden zijn hierin reeds ongeveer tweehonderd verbindingen opgenomen. De commissie zal eveneens haar medewerking verlenen bij het coördineren van gegevens over moleculaire spectroscopie (infrarood) die voor de analytische chemie van belang zijn.

De onder leiding van Prof. *R. J. Forbes* (Bataafsch Petroleum Mij., 's-Gravenhage) staande commissie voor de terminologie en weergave van analytische resultaten heeft een ontwerp over de redactie van analytische methodes voltooid; de commissie werkt op dit punt samen met de ISO/TC 47 teneinde uniforme richtlijnen op te stellen over het samenstellen van commerciële onderzoeksmethodes voor nationaal en internationaal gebruik. Er heeft een dergelijke samenwerking plaats met de ISO/TG 12 met betrekking tot de kwestie van uniforme tekens en eenheden.

De onder leiding van Prof. *Dr. M. K. Zacherl* (Veeartsenijkundige Hogeschool, Wenen) staande commissie voor microchemische technieken heeft een overzicht over deze technieken in ongeveer 25 verschillende landen voltooid, teneinde vast te stellen, welke onderwerpen zich goed voor normalisatie lenen. Men begint thans aan de voorbereiding van internationale normen voor microchemische apparatuur en het maken van lijsten van de bij voorkeur gebezigde notaties (eenheden) voor metingen, speciaal met betrekking tot microchemische technieken.

Tijdens een gecombineerde vergadering van de Analytische en de Fysisch-Chemische Secties werden het gedeeltelijk samenvallen van functies en de samenwerking tussen de commissies besproken. Er werden plannen gemaakt voor de grondslag van een samenwerking tussen

de commissie voor electrochemische gegevens van de Analytische Sectie en de commissie voor electrochemie van de Fysisch-Chemische Sectie. Men overweegt de instelling van een nieuwe commissie voor moleculaire spectroscopie bij de Sectie voor Fysische Chemie, doch de commissie voor optische gegevens blijft belast met het verzamelen en coördineren van materiaal dat voor de analytische chemie van belang is.

Allerlei nieuws

op chemisch en aanverwant gebied

Siliconen voor flessen.

Een Amerikaanse glasfabriek, de Brockway Glass Co., brengt sinds kort flessen in de handel, die met siliconen zijn behandeld.

Voorlopig worden alleen flessen voor het verpakken van voedingsmiddelen gesiliconiseerd, met als belangrijkste oogmerk aan de buitenkant van de fles een elastische, taaie laag te krijgen, die het krassen van de flessen bij het transport tegengaat. Krassen zijn vaak het begin van breukvlakken en het is gebleken, dat gesiliconeerde flessen inderdaad minder gauw breken. Ook het breukrisico bij vallen wordt verminderd, doordat de siliconenlaag de schok gedeeltelijk opvangt en afleidt.

De siliconen (toegepast worden Dow Corning EF 4010 emulsie en Dow Corning F 4141 siliconen vloeistof) maken de flessen glad, zodat ze gemakkelijker door vul- en spoelmachines te transporteren zijn.

De siliconen worden op de flessen gespoten, terwijl deze nog in de oven zijn. Daardoor hechten de siliconen direct op het glas; het is niet nodig de siliconen nog eens te „bakken”.

Siliconen zijn niet giftig en worden ook aan de binnenzijde aangebracht (Dow Corning EF 4010 emulsie) om het ledigen van de flessen te vergemakkelijken. Siliconen zijn nl. sterk waterafstotend, en kleverige vloeistoffen hechten niet aan siliconen.

De kosten van het siliconiseren bedragen gemiddeld slechts enkele dollarcenten per gros.

Personalia

Zilveren doctoraat Dr. H. A. Boekennoogen.

In intieme kring werd op 7 October jl. het feit herdacht dat het deze dag 25 jaar geleden was, dat Dr. H. A. Boekennoogen te Utrecht promoveerde op een proefschrift getiteld „Koolstofringen met 8, 15 en 30 ringatomen”. Deze dissertatie werd voornamelijk te Zürich bewerkt, waarheen hij Prof. Dr. L. Ruzicka bij diens vertrek uit Utrecht als een zijner assistenten was gevolgd.

Na daarna nog enige tijd te Utrecht als assistent bij Prof. Dr. F. Kögl aan de Universiteit te hebben gewerkt, heeft Dr. Boekennoogen zich bij de N.V. T. Duyvis Jz te Koog a. d. Zaan aan de toepassing van de chemie van oliën en vetten in de praktijk gewijd.

Thans is Dr. Boekennoogen belast met de gedeeltelijke leiding van het Unilever Research Laboratorium te Vlaardingen, in welke functie hij in 1947 bij het – zich toenmaals nog te Zwijndrecht bevindende – laboratorium werd benoemd als opvolger van wijlen Dr. H. G. Derx.

Gedurende de winter is door Boekennoogen het materiaal verzameld voor zijn na de oorlog verschenen Nederlandse standaardwerk „De scheikunde der oliën en vetten”.

In 1947 kreeg hij als Nederlandse afgevaardigde zitting in de Commission Internationale pour l'Etude des Matières grasses (sectie van de Union Internationale de Chimie Pure et Appliquée), waarin hij sinds 1950 als voorzitter van de Nederlandse delegatie optreedt.

Ook in de Nederlandse Normalisatie Commissie 55 (Eisen en onderzoekingsmethodes voor plantaardige en dierlijke vetten) vervult hij de voorzittersplaats. Voor de Koninklijke Nederlandse Chemische Vereniging heeft Boekennoogen o.a. zitting in de Commissie U.T.K. (Uitgebreidere Theoretische Kennis van Gediplomeerde Analysten) en in de Redactie-commissie van het Chem. Weekblad, terwijl hij van 1950 t/m 1952 deel heeft uitgemaakt van het Algemeen Bestuur van onze Vereniging.

* * *

Momenteel omvat de Analytische Sectie van de Union 54 leden, met inbegrip van het afdelingsbestuur en de commissies, waarin de volgende aangesloten landen zijn vertegenwoordigd, nl. België, Denemarken, Engeland, Finland, Frankrijk, India, Italië, Nederland, Noord-Ierland, Oostenrijk, Spanje, Tsjecho-Slowakije, de Verenigde Staten, West-Duitsland, Zweden en Zwitserland.

Dr. W. Kwestroo te Leiden is sinds 15 Juli 1955 werkzaam als scheikundige bij het Natuurkundig Laboratorium N.V. Philips' Gloeilampenfabrieken.

* * *

Dr. A. F. M. Roijers te Utrecht is thans werkzaam als klinisch chemicus bij „Charitas Ziekenhuis” te Roosendaal.

* * *

Drs. R. Serlui te Bussum is benoemd tot chemicus bij de Octrooiraad.

* * *

Dr. P. F. van Velden te Delft is thans werkzaam als chemicus bij het Centraal Laboratorium T.N.O. aldaar.

* * *

Aan de Technische Hogeschool te Delft is bevorderd tot doctor in de technische wetenschap, op proefschrift „Aluminiumoxyde als chromatografisch adsorbens” de heer J. M. H. Fortuin, scheikundig ingenieur.

* * *

Aan de Universiteit te Leiden is bevorderd tot doctor in de wis- en natuurkunde, op proefschrift „Optische rotatie en moleculstructuur”, de heer H. Looyinga.

* * *

Aan de Universiteit te Leiden is geslaagd voor het doctoraal-examen wis- en natuurkunde, hoofdvak pharmacie, de heer Gho Ban Kiem; idem, zijn cum laude geslaagd voor het doctoraal-examen wis- en natuurkunde, hoofdvak scheikunde, mejuffrouw P. Y. F. van der Meulen en de heer W. J. A. Maaskant.

Verenigingonieuws

Mededelingen van het Secretariaat

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

Nieuw lid.

Het in het Chemisch Weekblad van 20 Augustus 1955 onder 257 genoemde candidaat-lid is thans aangenomen als gewoon lid van de Koninklijke Nederlandse Chemische Vereniging.

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

- Blz. 31: Bartstra (Dr. E. A. C.), Amsterdam-Z., Waalstraat 57 III.
„ 68: Hensel (Ir. H.), Delft, Nieuwe Plantage 30.
„ 72: Holleman (Prof. Dr. L. W. J.), Baarn, Eemnesserweg 69.
„ 80: Kaye (Dr. Irving Allan), Brooklyn 10, New York, U.S.A., 455 Ocean Ave.
„ 82: Klinkenberg (Dr. L. J.), Huizen (H.H.), Blikbergerweg 26.
„ 85: Kortenoeven (Drs. K.), Zwolle, Elbertsstraat 1.
„ 88: Kwestroo (Dr. W.), Eindhoven, Catharinastraat 54.
„ 100: Mol (Ir. B. J.), ’s-Gravenhage, van Boetselaerlaan 89.
„ 101: Muskens (Ir. G. J. A. M.), Rotterdam WII, Tjalklaan 51.
„ 108: Peters (Drs. H. J.), Nijmegen, Molukkenstraat 184.
„ 116: Roijers (Dr. A. F. M.), Roosendaal, Burg. Prinsensingel 85 A.
„ 117: Saag (Ir. J. van der), ’s-Gravenhage, Weissenbruchstraat 193.
„ 120: Schooten (Drs. J. van), Amsterdam-W., Nassaukade 90 III.
„ 122: Serlui (Drs. R.), ’s-Gravenhage, Paramaribostraat 15.
„ 138: Vlies (Dr. Ir. G. S. van der), Amsterdam-Z., Amstelveenseweg 26.

Candidaat-leden 1956

De laatste maanden van het jaar, de tijd om zich aan te melden voor diegenen, die met ingang van het nieuwe jaar lid wensen te worden der Koninklijke Nederlandse Chemische Vereniging, zijn ingetreden. Het moge ons daarom vergund zijn wederom een beroep te doen op onze leden om ieder in zijn eigen omgeving de buiten de Vereniging staande academisch gevormde chemici of studenten in de scheikunde op te wekken zich bij de Kon. Ned. Chem. Vereniging aan te sluiten. Voor ieder, die daarvoor in aanmerking komt, is het van belang samen te werken met zijn vakgenoten, van wie reeds ongeveer 400 deel uitmaken van onze Vereniging.

Aangezien candidaat-leden eerst na twee maanden als lid kunnen worden aangenomen, is het gewenst hen zo spoedig mogelijk voor te dragen, willen zij van het begin van het jaar af de aan het lidmaatschap verbonden voordelen genieten.

Ieder lid ontvangt zonder bijbetaling het Chemisch Weekblad en het Chemisch Jaarboekje, bevattende de samenstelling van besturen en commissies, de naam- en adreslijst der leden, een lijst van overheids- en particuliere laboratoria en andere gegevens. Voorts ontvangen zij gratis andere uitgaven der Vereniging, zoals de Inventaris van Periodieken op chemisch en verwant gebied, aanwezig in Nederlandse bibliotheken (Tijdschriftenlijst) en de Lijst van tabellen ten dienste van laboratoria (Tabellenlijst).

Ieder lid kan zich tegen sterk gereduceerde prijs abonneren op het Recueil des travaux chimiques des Pays-Bas, het wetenschappelijke tijdschrift, dat maandelijks oorspronkelijke onderzoekingen van in hoofdzaak Nederlandse onderzoekers brengt.

De contributie der Vereniging bedraagt normaal f 20.—, terwijl, behoudens goedkeuring door de Algemene Vergadering in December a.s., op aanvraag bij het Alg. Bestuur dit bedrag verlaagd kan worden en wel:

voor ongehuwden met een inkomen kleiner dan f 3000 tot f 5.—; voor ongehuwden met een inkomen van f 3000—f 3500 tot f 10.—;

voor gehuwden met een inkomen kleiner dan f 3500 tot f 5.—; voor gehuwden met een inkomen van f 3500—f 4500 tot f 10.—.

Voor nieuwe leden moet deze aanvraag tegelijk met de aanvraag voor het lidmaatschap geschieden; voor oude leden in de maand Januari van het desbetreffende jaar.

Voor buitengewone leden, d.z. zij, die hun studie aan Universiteit of Hogeschool aangevangen, doch nog niet volbracht hebben (studenten en kandidaten), bedraagt de contributie f 10.—.

Het abonnement op het Recueil bedraagt voor alle leden met uitzondering van buitengewone leden f 10.—; voor laatstgenoemde categorie f 6.— per jaar.

De leden kunnen het Nederlandse Tijdschrift voor Natuurkunde betrekken tegen f 12.— per jaar. Zij kunnen voorts toetreden als geassocieerd lid tot de Vlaamse Chemische Vereniging, de Société Chimique de Belgique en de Indonesische Chemische Vereniging tegen sterk gereduceerde contributies. Het geassocieerde lidmaatschap van deze drie Verenigingen staat ook open voor de buitengewone leden.

Zij, die tevens lid zijn van het Koninklijk Instituut van Ingenieurs of van de Nederlandse Natuurkundige Vereniging, genieten een reductie van 15 % op de normale contributie tenzij zij reeds uit anderen hoofde in het genot van reductie zijn gesteld. De beide genoemde verenigingen verlenen dezelfde reductie van 15 % aan leden der Kon. Ned. Chem. Vereniging.

Een belangrijk voordeel van het lidmaatschap is de band, die de beoefenaren der chemie in al haar vertakkingen bijeenhoudt. In dit verband mogen wij nog wijzen op de 9 Secties, die door periodieke vergaderingen, waarop voordrachten op een bepaald gebied der chemie worden gehouden, en door het organiseren van symposia, waarop de stand van zaken van een bepaald vraagstuk samenvattend door de meest deskundige sprekers wordt behandeld, de wetenschappelijke en technische belangstelling der leden kunnen stimuleren en levend houden. De Verslagen van deze vergaderingen en symposia worden afgedrukt in het Chemisch Weekblad, zo mogelijk in hun geheel in een speciaal nummer. Een overzicht van deze, als een afzonderlijk nummer van het Chemisch Weekblad verschenen symposiumverslagen, is opgenomen in het blad van 1 Januari 1955, pagina 10. Sindsdien zijn verslagen verschenen over Stereochemische problemen, Procesontwikkeling, Lipoproteïnen en Electronenspectra van moleculen. Voorts moge ook gewezen worden op de 20 Afdelingen (Chemische Kringen), die plaatselijk voordrachten organiseren en op verschillende Commissies, die wetenschappelijke en sociale belangen, de chemie en de chemici rakend, behartigen.

Alle leden, maar vooral ook docenten en assistenten aan Universiteiten en Hogescholen, kunnen een nuttig werk doen

door de onder en met hen werkende chemici, niet-leden, op de Kon. Ned. Chem. Ver. opmerkzaam te maken. Laten zij de gelegenheid om de Vereniging te versterken niet verzuimen!

Nadere inlichtingen omtrent het lidmaatschap worden gaarne verstrekt door het Secretariaat, dat op aanvraag ook aangifte-formulieren toezendt.

De Secretaris der Kon. Ned. Chem. Vereniging,
Ir. A. A. H. Gaster,
's-Gravenhage,
Lange Voorhout 5, tel. 110744.

Examens voor Analyst

Examens voor leerling-analyst (chemische, medische, botanische en zoölogische richting).

Voor de oproepen voor bovengenoemde examens wordt verwezen naar het Chemisch Weekblad van 17 September 1955, blz. 663 e.v.

Chemische Kringen

Gooise Chemische Kring. Vergadering op Donderdag 10 November 1955 in de „Hof van Holland”, Kerkbrink te Hilversum. Dr. J. A. van der Hoeve zal spreken over *Moderne textielveredeling*.

Mededelingen van verwante verenigingen

Interacademiaal Colloquium georganiseerd door de Nederlandse Astronomen Club.

Prof. Dr. M. Schwarzschild (Princeton University)
„Stellar Evolution”

op Woensdag 2 November te 14.00 uur
in de Sterrewacht te Leiden.

Professor Martin Schwarzschild is een van de meest vooraanstaande onderzoekers op het gebied van de bouw der sterren en van hun evolutie. Het verheugt het bestuur van de Nederlandse Astronomen Club zeer Professor Schwarzschild bereid gevonden te hebben om over dit onderwerp een voordracht te komen houden. Deze voordracht is opzettelijk in de vacantie geplaatst en komt in de plaats van de gebruikelijke Septembervergadering van de N.A.C., die wegens het congres te Dublin dit jaar geen door-gang kon vinden.

Van de uitgebreide literatuur over dit onderwerp moge in het bijzonder verwezen worden naar:

F. Hoyle and M. Schwarzschild, On the evolution of type II Stars, Ap. J. Suppl. No. 13, June 1955.
Henry c.s., P.A.S.P. Vol. 67, nr 396, June 1955.

Nederlandse Natuurkundige Vereniging.

Algemene en Wetenschappelijke Vergadering
op Vrijdag 11 November 1955 in het Kamerlingh Onnes
Laboratorium, Nieuwsteeg 18, Leiden.

Tijdens deze vergadering zal gelegenheid bestaan een bezoek te brengen aan het Kamerlingh Onnes Laboratorium aan opstellingen voor

adiabatische demagnetisatie
magnetische kernresonantie
magnetische microgolfresonantie
paramagnetische relaxatie.

Dagorde.

10.15 h: Opening.

10.20–10.45 h: Algemene vergadering.

(Alleen toegankelijk voor leden van de N.N.V.).

10.50–11.15 h: C. J. Gorter (Leiden): Organisatie en research, programma van het Kamerlingh Onnes Laboratorium.

11.20–12.00 h: C. J. Gorter (Leiden): Magnetische toestandsdiagrammen.

12.15–13.15 h: Lunch (voor opgave zie hieronder).

13.30–14.15 h: Bezoek Kamerlingh Onnes Laboratorium.

14.30–15.10 h: J. Smit (Eindhoven): Ferromagnetische resonantie in anisotrope kristallen.

15.20–16.00 h: W. J. Huiskamp (Leiden): Nieuwe resultaten met gerichte, radioactieve kernen.

In het „Prytaneum” van de Civitas, Rapenburg 6, zal een eenvoudige lunch gebruikt kunnen worden. Kosten f 1.65. Opgave hiervoor aan Dr. G. J. van den Berg, Nieuwsteeg 18, Leiden, voor 7 November a.s.

Leden der Koninklijke Ned. Chemische Vereniging hebben toe-

gang tot de vergaderingen en symposia van de Nederlandse Natuurkundige Vereniging.

Korte samenvattingen.

Magnetische toestandsdiagrammen

door C. J. Gorter.

In plaats van het gebruikelijke variabelen-paar p en T bij een fase-overgang, moet men voor de isobare overgang tussen twee fasen met verschillende magnetische eigenschappen H en T invoeren. Men dient ook dan te onderscheiden tussen overgangen van de eerste en tweede orde en tussen fasen, die continue in elkaar overgaan en fasen, waarbij dat niet kan. Voorbeelden leveren de supergeleiding, het ferromagnetisme en het antiferromagnetisme. Speciaal het antiferromagnetisme kan tot vrij ingewikkelde fase-diagrammen aanleiding geven.

Ferromagnetische resonantie in anisotrope kristallen

door J. Smit.

De theorie voor de ferromagnetische resonantie voorwaarden in een magnetisch anisotroop kristal wordt gegeven, waarbij de eventueel aanwezige Weissgebieden structuur in aanmerking wordt genomen. Deze theorie wordt toegepast op de experimentele resultaten voor een éénkristal van $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$, dat het uitgangsmateriaal is van het permanent magnetische keramische materiaal „Ferroxidure”. Het optreden daarin van meer dan een resonantiepiek (maximaal drie) bij variabel magneetveld en constante frequentie (24 000 MHz) kan kwantitatief worden begrepen. De theorie, wat betreft de rol van de Weissgebieden, kan ook worden gebruikt om de verliezen van Ferroxcube materialen bij zeer hoge frequenties (tot ongeveer 10 000 MHz) te verklaren.

Nieuwe resultaten met gerichte, radioactieve kernen

door W. J. Huiskamp.

Men moet verwachten, dat γ -stralen, welke door gerichte kernen worden uitgezonden, gedeeltelijk circulair gepolariseerd zullen zijn. In principe is circulaire polarisatie van γ -straling te meten door middel van Compton-verstrooiing door gepolariseerde elektronen (bijv. in gemagnetiseerd ijzer). De werkzame doorsnede van deze vertrooiing verandert indien de richting der circulaire polarisatie of de richting der electronenspins wordt omgekeerd.

Een experiment zal worden besproken, waarbij deze methode is toegepast. De γ -straling was afkomstig van Co^{60} , waarvan de kernen bij zeer lage temperaturen werden gepolariseerd in een zwak uitwendig magneetveld. Uit de resultaten kon worden afgeleid, dat het magnetisch moment van Co^{60} positief is. Enige recente resultaten, welke in andere laboratoria met gerichte kernen werden verkregen, zullen in het kort worden besproken.

Mededelingen van verschillende aard

Rijksnijverheidsdienst.

„Consulting services, 15th edition 1955”.

De Afdeling Documentatie, Litteratuuronderzoek en Informatie van de Rijksnijverheidsdienst, Gebouw Octrooiraad, Willem Witsenplein 6 te 's-Gravenhage, verzocht ons mede te delen, dat in de bibliotheek van deze dienst, o.a. aanwezig is de gids „Consulting Services”, Chemists and Chemical Engineers (15th edition), 1955, uitgegeven door de Association of Consulting Chemists and Chemical Engineers, Inc. New York.

Nederlandse Vereniging voor de wetenschappelijke film.

Congres 5 en 6 November 1955, Hilversum.

Op 5 en 6 November a.s. vindt op het Conferentieoord „Drakenburgh” nabij Hilversum het jaarlijks congres plaats van de Nederlandse Vereniging voor de Wetenschappelijke Film. Op het programma staan voordrachten over de verschillende aspecten van het gebruik van de film in wetenschap, techniek en onderwijs. Ook zullen een groot aantal wetenschappelijke films uit binnen- en buitenland worden vertoond.

Verder is er een tentoonstelling aan verbonden van apparatuur en werkmethodes.

Chemici, physici en technici, die het filmapparaat gebruiken bij research, onderwijs, voorlichting e.d. zijn van harte welkom.

Nadere inlichtingen worden gaarne verstrekt door het Secretariaat van de Nederlandse Vereniging voor de Wetenschappelijke Film, Catharijnesingel 59, ingang Sterrebos, Utrecht, tel. K 30-12271.

Wij ontvangen:

(148) Van het Landbouwproefstation en Bodemkundig Instituut T.N.O.: Lijst no. 9 (September 1954–September 1955) van 39 publicaties waarvan een beperkt aantal exemplaren of overgedruken beschikbaar is, welke op aanvraag zover de voorraad strekt gaarne worden toegezonden.

(149) Van de N.V. Rubber Cultuur Maatschappij „Amsterdam” het Verslag over het boekjaar 1954.

(150) Van P. Beun & J. de Ronde, Amsterdam, pamfletten en gegevens over: Electriche verwarmingsmantels, Deltafilters en filtreerpapier, Electriche ovens en andere apparaten voor microchemie, Instrumenten voor behandeling van isotopen. Easi-work-autoclaven, Electriche centrifuges, Laboratoriumpyrometers, Stuwbuizen voor het meten van snelheden van gassen, Electriche kroesovens, Simplex vul- en spoelapparaten.

(151) Van Roger R. Brunschwig, Amsterdam.
Een in de Chemische Rundschau No. 18 van 15 September 1955 onder het hoofd „Laboratoriumstechnik” verschenen artikel „Fortschritte in der Kompleximetrischen Massanalyse” door Dr. E. Häberli, dat aansluit op een vorig artikel van dezelfde schrijver in de Chemische Rundschau No. 18 van 15 September 1953 waarin de grondslagen van de complexometrische maatanalyse werden uiteengezet.

(152) Van Wm Dawson & Sons Ltd., London, Dawson's catalogue 90, Periodicals, a selection of sets, runs and odd volumes form stock.

(153) Van Pieterman N.V., Den Haag, een pamflet over De nieuwe infrarood Pieterman snel-droogstoof.

Vraag en Aanbod

Plaatsing geschiedt alleen voor leden der Kon. Ned. Chem. Vereniging.

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

Ter overneming gevraagd:

1e plaatsing.

- * Stalen 4 laden kast (folio).
- * Holleman, Leerb. d. anorg. chem. 1947 of later.
- Glasstone, Theoretical chemistry.

2e plaatsing.

- * Schoorl, Org. Analyse, I, II en III.
- * Het Gas, 67 en 68 ev. alleen no. 11 en 12).
- * Schultz, Farbstofftabellen 7e druk.
- M. Rowe, Colour index.

Ter overneming aangeboden:

1e plaatsing.

- * Food Research 15 en 16 (1950 en 1951), gratis.

2e plaatsing.

- * 10 Bunsenbranders.
- 2 kleine ap. balansjes zonder gewichten.
- * Ned. Tijdschr. Natuurkunde 1949, 1950.
- Warmteoverdracht i. d. techniek, symp. N.N.N. 1951.
- Recueil 1942 t/m 1951 ('42 en '46 + band).
- Chem. Weekblad 1942 t/m 1952 ('42 en '46 + band).
- A. Findlay, The phase rule and its applications, 5th. ed.
- F. P. Treadwell, Lehrb. d. anal. Chem. II. Band, 11. Aufl.
- L. Pauling and E. B. Wilson, Introduction to quant. mech. 1st ed., 5th imp.
- * Lueger Lexicon der gesammten Technik, 10 dln.
- Herders Konversations Lexicon, 11 dln.
- H. Ost, Lehrbuch der Chem. Technologie 1919.
- L. A. van Rooyen en I. P. de Vooijs, Mechanische Technologie, dl. I, 1: Metalen; dl. I, 2: Hout (1917; dl. II, 1: Aardewerk, Glas, Malerijen (1919); dl. II, 2: Textielnijverheid (1925).
- Behrens-Kley, Mikrochemische Analyse 1915, dl. 1 en 2.
- W. Behrens, Tabellen zum Gebrauch bei mikroskopischen Arbeiten 1908.
- H. I. Waterman en P. M. Heertjes, Technische Analysen IV, Droge Verstoffen.
- J. Donau, Die Arbeitsmethoden der Mikrochemie 1913.
- H. Franzen, Margarine 1925.
- Parnicke, Maschinelle Hilfsmittel der Chemischen Technik 1894.

- H. N. Blommendaal, De Oliepalmcultuur in Ned. Indië 1937.
 J. H. Westcott, Oil, Its Conservation and Waste 1930.
 C. Emmermann, Photographieren mit der Leica.
 L. Adriaens, Les Oléagineux du Congo Belge 1944.
 R. Ehrsam, Fabrication des Savons Industriels 1942.
 H. Hadert, Rezepttaschenbuch f.d. Lackindustrie 1933.
 P. M. S. Blackett, Atoomenergie en zijn Gevolgen 1950.
 A. Eibner, Ueber fette Oele, 1922.
 G. Wolker, Die Katalyse, 1915.
 E. Stern, Farbenbindemittel, Farbkörper und Anstrichstoffe 1931.
 Dissertaties: J. C. de Quant, A. F. A. Reijnhart, F. E. Riep, H. Roelfsema, J. D. van Roon, E. de Roy van Zuydewijn, J. Ruttink, G. Slooff, R. E. Strübe, A. J. Tulleners, M. L. Wackers, A. Th. Küchlin, P. N. Degens, M. Th. J. Custers, H. C. J. de Decker, J. H. de Boer, A. Bloemen, W. M. Bendien, H. P. Teunissen, A. Kleinhoonte, P. J. van der Laan, S. L. Langedijk, H. Limburg, G. Dulfer, J. Leendertse, M. J. van Gelderen, C. P. van Dijk, A. Emmerie, H. G. Th. Frencßen, J. M. Furné, C. W. van Hoogstraten, J. van den Berge, H. Ebbinge, F. J. W. Engelhard, H. J. A. de Goeij, J. van Loon, A. C. W. Roodvoets, M. L. van der Schaaff, P. H. Hermans, A. Slooff, J. Stuurman, F. Ph. A. Tellegen, M. J. van Tussenbroek, A. R. Veldman, S. E. Vles, J. Weeldenburg, H. ter Meulen, A. H. Belinfante, H. Gelissen, J. P. M. van Gilse, W. Coltof, P. M. Heertjes, J. Heslinga, R. Houwink, M. C. Lebre, C. J. Maan, P. G. Meermann, A. J. W. Mayer, C. van Meeuwen, W. J. Hoppenbrouwers, W. B. van Horssen, M. C. ter Horst, M. P. J. M. Jansen, C. P. van Kerkwijk, W. L. Ghijsen, A. J. M. Keulemans, H. J. van Opstall, E. A. Pauw, J. W. Pette, R. Priester, H. de Graaf, J. H. E. Hessels, F. Hoeke, P. R. A. Maltha, Th. M. Meyer, E. L. Molt, C. P. Mom, J. Smittenberg, J. J. van der Spek, J. P. K. van der Steur, A. P. Struyk, D. van der Want, M. H. Werther, A. A. M. Witte, H. J. de Wijs. Recueil 1921 tot 1950.
- * 100 flessen, bruin glas; ingeperst opschrift „Poison“, ged. ingesl. glazen stop, ged. opgeschroefde plastic dop.
 - * Holleman-Wibaut, Leerb. d. org. chemie, 16e druk, 1952.
 - Kronig e.a., Leerb. d. natuurk., 3e druk, 1951.
 - * W. Theilheimer, Synth. Methoden d. org. Chemie I t/m V.
 - * Microscop met Zeiss apochromaat optiek, toebehoren en ev. uitgebreide preparatenverzameling.
- Symposia:**
 Structuur en eigenschappen van macromoleculaire stoffen 2 en 3 juli 1943.
 Prof. Dr. Fokker, Dr. Zwikker, Pater A. J. Mulder, Dr. J. de Boer, Zaalaccoustiek.
 Samenstelling en Voedingswaarde van aardappelen en aard-appelproducten, Utrecht, 23 juli 1943.
 Tracerlog, Tracerlab. Inc. Nos. 4, 6, 7, 8, 10, 12, 13, 14, 15, 16, 20, 23, 24, 25, 26.
 Catalog. A + Catalog. B.
- Dissertaties:** J. de Wael, D. A. Was, Jan Oosterman, J. S. Buy, A. G. Boer, J. H. van der Grient, J. P. W. Voet, H. J. Hardon, L. C. J. te Boekhorst, N. W. H. Addink, J. Trommel, A. K. W. A. van Lieshout, E. C. H. J. Noyons, J. C. H. van Wijngaarden, L. A. Ginsel, H. J. Hamaker, M. B. Coelingh, J. F. H. Custers, W. de Braaf, E. F. M. van der Held, J. W. A. van Hengel, G. W. R. Overdijkink, P. H. J. Simonis, Evert Bos, H. Goedhart, H. van Veldhuizen, J. J. Vrijling, K. Piepenbroek, J. C. Röhrner, G. J. M. Sprokel, P. H. E. Tattje, K. C. Winkler, D. Heikens, J. H. Heierman, H. L. Röder, J. R. de Jong, C. J. G. van der Horst, H. L. Bredée, J. de Liver, F. C. Nachod, G. J. Schuringa, P. J. van der Laan, D. Vermaas, H. W. Scheffers, J. B. Buys, J. A. van Melsen, G. B. R. de Graaff, J. H. Verbeek, H. Veldstra, L. Pons, D. Kostermans, W. van Hasselt, J. A. K. Boerma, A. J. Haagen Smit, H. J. Müller, H. K. Oosterhuis, A. Broek, H. J. Groenewegen, W. A. J. Borg, H. G. S. Snijder, H. M. van Wagtenonk, J. Julien, H. de Bruyn.
- * Polarisatie-microscop (oud model Fuess, 'gereviseerd, 3 objectieven, 3 oculairs).
 - * 1 tafel-hoogtezon met tijd klok.
 - 1 Dompelcolorimeter Ernst Leitz Wetzlar Nr. 1277.
 - pH-meter Coleman.
 - Microscop Zeiss. 1 oc. 3 obj.
 - Spectroscop.
 - Kipp apparaat.
 - Polarisatie-microscop loc. 2 obj.
 - Oud microscop.
 - Analytische balans Paul Bunge, Hamburg.
 - Natuurkundige Beschrijving der Insecten, Wormen en Slak-
- ken, Schulpdieren, Hoorens, Zeegewassen en Plantdieren volgens het samenstel van C. Linnaeus. Voorzien van met de hand gekleurde platen. 10 delen 1766.
 J. P. C. van Tricht, Woordenboek der Scheikunde 12 delen 1870.
 Pharmaceutisch Weekblad 1939 en 1940 gebonden.
 The Chemistry of antigens and antibodies by J. R. Marrack 1934.
 Les associations microbiennes G. Papacostas & J. Gate.
 Faites nouveaux et nouvelles hypothèses dans la chimie des fermentations par M. Schoen 1939.
 Manuel technique de microbiologie et sérologie. A. Calmette 1925.
 Elements de microbiologie générale & d'immunologie, Nicolle & A. Boquet 1926.
 Leerboek der Chemie. Dr. W. F. Koppeschaar dl. 1, 1877.
 Les ultravirus et les formes filtrantes des microbes, P. Hauduroy.
 Nederlandse Pharmacopee Ed. III 1889.
 Nederlandse Pharmacopee Ed. IV 1905.

Aangeboden betrekkingen

Zie de advertenties in no. 42.

Van Gelder Zonen N.V. Koninklijke Papierfabrieken zoekt voor haar fabrieken te Renkum een scheikundig ingenieur.

Een chemische fabriek zoekt i.v.m. de oprichting van een kunststoffen-nevenbedrijf een energiek chemisch-technicus bij voorkeur Ir., met practische en commerciële aanleg.

Gevraagde betrekkingen

891. Dr. chemie, in het Westen van het land, sinds vele jaren leider van laboratoria voor voedingsmiddelonderzoek en zuivel, binnenkort gepensionneerd wordend, zoekt passende werkzaamheden.

Agenda van vergaderingen

- 22 Oct.: 6e Lustrum van de Nijmeegse Chemische Kring. Men zie Chem. Weekblad pg. 712.
- 22-23 Oct.: Genootschap voor Geschiedenis der Geneeskunde, Wiskunde en Natuurwetenschappen (Gorinchem). Najaarsvergadering. Zie het programma in Chem. Weekblad pg. 712.
- 24 Oct.: Apeldoornse Chemische Kring (Apeldoorn): Ir. C. F. J. Geelen, Keramiek. Zie Chemisch Weekblad pg. 763.
- 25 Oct.: Haagse Chemische Kring ('s-Gravenhage): Prof. Dr. D. H. Wester, Toekomstproblemen. Viering 35-jarige bestaan. Zie Chem. Weekblad pg. 712.
- 28 Oct.: Bond voor Materialenkennis, 92ste Bondsdag (Utrecht). Zie Chem. Weekblad pg. 684.
- 1 Nov.: Nederlandse Natuurkundige Vereniging (Amsterdam): Symposium over recente vorderingen van de kernphysica. Zie Chem. Weekblad pg. 699.
- 2 Nov.: Nederlandse Astronomen Club (Leiden). Interacademiaal Colloquium. Zie Chem. Weekbl. pg. 776.
- 5 Nov.: Nederlandse Vereniging voor Voedingsleer (Amsterdam). Zie het volledige programma in Chem. Weekblad pg. 764.
- 10 Nov.: Gooise Chemische Kring (Hilversum): Dr. J. A. van der Hoeve, Moderne textielveredeling. Zie Chem. Weekblad pg. 776.
- 10-11 Nov.: Stichting het Veiligheidsinstituut (Amsterdam). Veiligheidsdagen. Zie Chem. Weekblad pg. 700.
- 11 Nov.: Nederlandse Natuurkundige Vereniging (Leiden). Wetenschappelijke vergadering. Men zie het programma in Chemisch Weekblad pg. 776.
- 17-18 Nov.: Stichting het Veiligheidsinstituut (Amsterdam). Veiligheidsdagen. Zie Chem. Weekblad pg. 700.
- 18 Nov.: Bond voor Materialenkennis, Kring Metalen (Utrecht). Men zie het programma in Chem. Weekblad pg. 763.

Voor de agenda van later in 1955 vallende, in het Chemisch Weekblad aangekondigde, bijeenkomsten, zie pag. 592.

Voor agenda's van belangrijke internationale bijeenkomsten zie blz. 94-96, 277-278 en 592-594.