CHEMISCH WEEKBLAD.

ORGAAN VAN DE NEDERLANDSCHE CHEMISCHE VEREENIGING.

No. 12. 21 Maart 1914. 11e Jrg.

INHOUD: Mededeelingen van het Algemeen Bestuur der Nederlandsche Chemische Vereeniging. — Chemisch Jaarboekje 1915–1916. — Prof. Dr. W. REINDERS, De chemische werkingen van het licht. — H. C. JACOBSEN, scheik. ing., De oxydatie van zwavel en zwavelzuur door bakteriën. — Boekaankondigingen. — Personalia, vacatures, industriëele mededeelingen, enz. — Vraag en aanbod. — Correspondentie.

Mededeelingen van het Algemeen Bestuur der Nederlandsche Chemische Vereeniging.

Adresveranderingen:

P. DUJARDIN, scheik. ing., Bedrijfsleider i/d. Oelwerke Germania, Grosser Löwe 6, Emmerich.
Mej. Dr. A. A. L. PILGRIM, Apoth., Markt 1, Arnhem.

Dr. P. A. MEERBURG, *Secretaris*,
Drift 14, Utrecht.

Chemisch Jaarboekje 1915 - 1916.

Tijdschriftenlijst. Daar eerstdaags met het zetten van deze lijst een aanvang wordt gemaakt, wordt men verzocht aanvullingen en verbeteringen zoo spoedig mogelijk te zenden aan den Heer A. J. KLUYVER, scheik. ing., Laan van Overvest 52, Delft.

W. P. JORISSEN.

DE CHEMISCHE WERKINGEN VAN HET LICHT

DOOR

W. REINDERS.

Voordracht, gehouden op de algemeene vergadering van 23 Dec. 1913.

WURTZ begint zijn boek over de geschiedenis der chemische theoriën met de veel bestreden woorden: „La chimie est une science française: elle fut constituée par LAVOISIER, d'immortelle mémoire." Wanneer wij eens niet opponeeren tegen deze stelling en dus den tijd van LAVOISIER als beginpunt kiezen en nagaan, hoe de scheikunde zich sinds dien heeft ontwikkeld, dan blijkt het dat deze groei wel zeer ongelijkmatig is geweest. Naast den grooten opbloei der anorganische chemie in het begin der negentiende eeuw, naast de electrochemie, de thermochemie en verschillende andere afdeelingen der physische scheikunde, maakt dan de photochemie een zeer magere figuur.

Toch stonden hare kansen niet slecht in het begin der 19e eeuw. Er was veel belangstelling en verschillende belangrijke onderzoekingen, zooals die over de werking van het zonlicht op planten en plantenkleurstoffen (SENEBIER), over de ontleding van zilverzouten (BECCARIUS, SCHEELE, SENEBIER, RITTER) dateeren uit dien tijd.

Zonder twijfel zal de toen gangbare theorie van het licht niet zonder invloed zijn geweest op deze belangstelling. Men beschouwde het licht als materie, LAVOISIER gaf haar de eerste plaats in zijn tabel der elementen en het is dus te begrijpen, dat men uit het chemisch onderzoek van photochemische reacties, opheldering verwachtte omtrent het wezen van het licht.

De Akademie van Wetenschappen te Petersburg schreef bijv. in 1804 een prijsvraag uit voor: „de meest leerrijke reeks van nieuwe proeven over het licht als materie; over de eigenschappen, die men gerechtigd is aan deze stof toe te kennen; over de verwantschap, die zij met andere organische en niet-organische stoffen schijnt te hebben; en over de modificaties en verschijnselen, welke zich in deze stoffen openbaren ten gevolge van de verbindingen welke de lichtstof met hen gevormd heeft."

Twee antwoorden op deze prijsvraag werden bekroond.

Langzamerhand begon echter de belangstelling te verflauwen en

toen in 1839 door DAGUERRE het latente beeld ontdekt was, concentreerde zich de aandacht geheel en al op de toepassing der photochemie, op de photographie. Behalve de klassieke onderzoekingen van BUNSEN en ROSCOE over het chloorknalgas is verder tot op het einde der 19e eeuw geen photochemische studie van eenige fundamenteele beteekenis meer te vermelden.

De photochemie heeft niet meegedaan in de geweldige ontwikkeling der natuurwetenschappen gedurende de 19e eeuw. J. M. EDER [1]) getuigt van het in 1782 verschenen boek van J. SENEBIER [2]) „Mémoires physico-chymiques, sur l'influence de la lumière solaire pour modifier les êtres des trois règnes de la Nature, et surtout ceux du règne végétal," dat dit in vele opzichten ook nu nog niet veranderd is. Bij vele photochemische studiën, die men thans weer begint, moet men dan ook aanknoopen bij onderzoekingen van voor 80 of 100 jaar.

Zoeken wij naar de reden van dit verschijnsel, dan kan dit niet zijn een gebrek aan wetenschappelijk belang, want in tal van wetenschappen speelt de photochemie een belangrijke rol. De assimilatie van koolzuur door groene bladeren, het rood worden van appels, peren en ander fruit, de hygiënische werking van zonlicht, de veranderingen in het netvlies, waardoor wij zien, het zijn alle photochemische reacties.

Ook niet een gemis aan technisch belang, want bijkans alle energie, waarvan wij gebruik maken, zoowel die van het voedsel voor ons zelf, als die van de steenkolen voor de machines, is ontleend aan lichtenergie, die ons van de zon toestroomt en die de planten kort of eeuwen geleden hebben opgenomen.

Nu is hoeveelheid steenkolen, die op de aarde aanwezig is, ongetwijfeld nog zeer groot. Zij wordt voor Midden-Europa alleen reeds op 700 milliard ton geschat [3]). Waar daartegenover een jaarlijksch wereld-verbruik van 1.1 milliard ton staat [4]), zal er voorzeker voor de eerste eeuwen nog wel voldoende voorraad zijn. De hoeveelheid is echter niet onuitputtelijk en ter eeniger tijd zal men het einde daarvan zien naderen. Evenals thans het stikstofvraagstuk zal dan het *energievraagstuk* aan de orde komen; men zal op andere wijze dan met behulp van steenkool in de behoefte aan energie moeten voorzien. Men zal moeten trachten de zonne-energie, waarvan de aarde per

---

1) Lehrbuch der Photographie I, 1, 76 (3e druk).
2) JEAN SENEBIER, predikant en bibliothecaris van Genève, was lid van de Hollandsche Maatschappij van Wetenschappen te Haarlem.
3) Zie DAMMER, Chem. Technologie der Neuzeit II, 61.
4) G. CIAMICIAN, Die Photochemie der Zukunft. Sammlung chem. und chem.-technischer Vorträge. XIX, 431 (1913).

minuut ontvangt 25 $\times$ 10^{14} K.G. cal. en die dus een vermogen van 220 biljoen H.P. vertegenwoordigt, direct te benutten.

Twee wegen zijn daarvoor aangewezen.

Ten eerste een phototechnische weg, door met behulp van lenzen en spiegels de stralende energie om te zetten in warmte of andere vormen van energie. Proeven in deze richting zijn reeds vroeger genomen en zijn althans nog in Italië en Noord-Afrika in gang.

Ten tweede een photochemische weg, door met behulp van het licht waardevolle producten te bereiden. Langs den omweg der plantencel geschiedt dit thans reeds op grooten schaal door den landbouwer en den tuinman. Hoezeer men daar reeds door doelmatige bemesting en selectie tot vergrooting van het nuttig effect der zonneenergie is gekomen, leert ons de geschiedenis der landbouwchemie in de laatste halve eeuw. De opbrengst per H.A. is in dien tijd verdubbeld of verdrievoudigd en bedraagt thans voor Midden-Europa ruim 1 K.G. droge organische stof per M^2. en per jaar [1]). Voor de tropen is zij dikwijls veel hooger [2]) en ook in den tuinbouw zal zij veel hooger zijn. De uiterste grens is hier zeker nog lang niet bereikt. Uit de onderzoekingen van H. T. Brown e. a. blijkt toch, dat de assimilatiesnelheid van CO_2 stijgt met den partiaaldruk daarvan en wel, tot een 6 maal grooteren druk, evenredig daarmee [3]). Men kan zich dus denken, dat door inleiden van koolzuur — bijvoorbeeld in den vorm van gezuiverde verbrandingsgassen — in een plantenkas, de opbrengst daarvan vele malen grooter wordt dan thans het geval is.

Behalve de vruchten, die voor de directe voeding moeten dienen, worden in de landbouw verschillende andere stoffen geproduceerd, als vezelstoffen, suiker, zetmeel, indigo, rubber, kamfer, kina, cocaïne en andere alkaloïden.

In sommige culturen is hier een achteruitgang te constateeren. De meekrap heeft voor de steenkoolteer moeten wijken, de indigo dreigt een soortgelijk lot en ook de plantenrubber ziet reeds haar concurrent zich gereed maken tot den strijd. Van een algemeen energetisch standpunt beschouwd, is deze verandering van bereidingswijze een teruggang, waarop later wellicht reactie zal volgen. De meekrap beidt haar

---

1) Ad. Mayer, Resultaten der Landbouw-Scheikunde pag. 21. Volgens een noot daar ter plaatse in dit bedrag van de provincie Groningen 1.3 K.G.

2) Een Indische suikerplantage is een mooi voorbeeld van photochemisch bedrijf, omdat daar niet alleen de suiker gewonnen wordt, maar ook, in de gedroogde ampas, de brandstof, die voor het verwerken der oplossingen noodig is.

3) H. T. Brown en F. Escombe, Phil. Trans. Roy. Soc. 76B, 29 (1905); Nature 1905.

tijd, misschien wordt ze eens nog weer in triomf binnengehaald in onze akkers.

Aan den anderen kant worden nieuwe wegen geopend. Ter bereiding van reukstoffen zijn in de zuidelijke landen reeds honderden H.A. in cultuur en ook de productie van vezelstoffen, plantenvetten en alkaloïden zal in de naaste toekomst ongetwijfeld nog sterk toenemen.

In al deze gevallen zal, evenals dit bij de suikerbiet het geval is geweest, door doelbewuste cultuur niet alleen de bruto opbrengst vergroot worden, maar ook de qualiteit verbeterd, het gehalte aan de verlangde stof verhoogd en zoodoende het nuttig effect der lichtenergie in tweeërlei opzicht verbeterd kunnen worden.

Behalve echter door tusschenkomst van de plantencel, kunnen ook door directe inwerking van het zonlicht op oplossingen of gasmengsels chemische producten gewonnen worden. Belangrijke onderzoekingen in deze richting zijn verricht door CIAMICIAN en SILBER [1]), DANIEL BERTHELOT en GAUDECHON [2]), BENRATH [3]) e. a. Tal van organische verbindingen zijn reeds door photosynthese verkregen en daarbij eenige, zooals dianthraceen, die niet langs anderen, zuiver chemischen weg bereid konden worden.

Ook anorganische verbindingen, zooals SO_3 en NH_3 worden door belichting gevormd en COEHN [4]) acht zelfs op deze wijze een technische bereiding van SO_3 mogelijk.

En ofschoon van deze photosynthesen thans nog geen technische toepassingen bestaan en de praktische photochemie voorloopig nog op de planten is aangewezen, kan men zich denken dat in de toekomst de zeer zonrijke dorre streken van Afrika en Zuid-Amerika bestemd zullen worden voor den bouw van lichtfabrieken, in uiterlijk herinnerend aan de Westlandsche tuinen, waarin in platte bakken of lange glazen buisleidingen vloeistoffen circuleeren, die de energie van het daarop stralende zonlicht opslorpen en vastleggen in den vorm van nuttige verbindingen.

Wat was dan wel de oorzaak, dat men de photochemie zoo langen tijd heeft verwaarloosd en dat pas in het laatste tiental jaren een hernieuwde belangstelling daarvoor te bespeuren is?

In de eerste plaats moet dit wel geweten worden aan de moeilijkheden van het onderzoek.

---

1) „Chemische Lichtwirkungen". Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1900–1913.
2) Compt. rend. 1910–1913.
3) A. BENRATH, Lehrbuch der Photochemie.
4) Zeitschr. f. physik. chem. 70, 88 (1910).

Reeds bij het qualitatief onderzoek van lichtwerkingen stuit men op enorme bezwaren. Dikwijls is de snelheid van omzetting zoo gering, dat men zeer lang moet wachten, voordat zich een meetbare hoeveelheid van het reactieproduct heeft gevormd. Is daarbij de reageerende stof vast, dan vormt zich het reactieproduct alleen aan de oppervlakte en kan men het moeilijk scheiden van de onderliggende stof.

Vandaar dat men bij tal van lichtwerkingen niet weet, wat eigenlijk de reactie is; zelfs bij de meest bestudeerde stoffen, zooals AgCl en AgBr, bestaat daaromtrent nog verschil van opinie.

Bij het quantitatief onderzoek zijn de moeilijkheden nog grooter.

Als wij een gewone donkerreactie bestudeeren, dan geschiedt dit gewoonlijk zóó, dat daarbij al de verschillende factoren, die van invloed zijn op de reactie, (T, p en c's) op één na constant worden gehouden. Door deze ééne factor naar willekeur te varieeren, kan men haar invloed bepalen.

Bij de studie van een lichtreactie moet men dus de lichtintensiteit constant houden. Dit heeft nu deze bezwaren:

Vooreerst is het niet gemakkelijk een lichtbron van voldoende intensiteit te vinden, die werkelijk constante lichtsterkte heeft. Zonlicht is lang niet constant, gaslicht meestal niet sterk genoeg. Eerst in de laatste jaren kan men met de NERNST-lamp, de metaaldraadlamp en vooral met de kwiklamp aan dien eisch voldoen. De invoer van deze lichtbronnen in het laboratorium is daarom van veel invloed geweest op de ontwikkeling van het photochemisch onderzoek.

Verder is het licht niet alleen in intensiteit, maar ook in golflengte variabel. Proeven met de eene lichtbron genomen, zijn daardoor niet direct vergelijkbaar met die, waarbij een andere lichtbron gebezigd werd.

Voor nauwkeurige metingen zal men dus met zooveel mogelijk monochromatisch licht moeten werken.

Ten slotte is het meten der lichtenergie verre van eenvoudig. Met een photometer kan men wel twee lichtbundels, die uit stralen van ongeveer dezelfde golflengte bestaan, met elkaar vergelijken; wijken deze golflengten echter van elkaar af, dan worden de metingen moeilijk en onbetrouwbaar. De verschillende chemische photometers of actinometers, zooals die van BUNSEN en ROSCOE (chloorknalgas), WITTWER (chloorwater) en van EDER (mercurichloride + amm. oxalaat), en de seleenphotometer lijden aan hetzelfde euvel; ze zijn zeer ongelijk gevoelig voor stralen van verschillende golflengte. Men is daardoor gedwongen de lichtenergie op indirecte wijze te meten, als

warmte, die bij algeheele absorptie door een ideaal zwart lichaam vrij komt. Maar deze metingen met den bolometer of de thermozuil zijn niet eenvoudig; zij eischen een zorgvuldige opstelling en groote omzichtigheid.

Al deze verschillende moeilijkheden waren oorzaak, dat men zeer langen tijd de photochemie links heeft laten liggen en zijn aandacht wijdde aan andere quaesties, die met minder moeite opgelost konden worden.

In de laatste 5 of 10 jaar is daarin echter verandering gekomen. De belangstelling is opnieuw wakker geworden; er zijn in dien tijd tal van onderzoekingen gedaan en wij staan in den aanvang van een nieuwe periode van bloei der photochemie. Het is daarom gewenscht eens te overzien, wat men tot nu toe bereikt heeft, welke vragen nog onopgelost zijn en in welke richting het toekomstige werk zal liggen.

Een eerste vraag is dan: Van welken aard zijn de reacties, waarop het licht van invloed is?

Een algemeene regel is daarvoor niet te geven. Zoowel oxydaties als reducties, condensaties als dissociaties kunnen bevorderd worden door het licht.

Wil men ze echter in groepen verdeelen, dan is, naar WARBURG[1]) en WEIGERT[2]), onderscheid te maken tusschen:

1. Reacties, die in het donker in dezelfde richting verloopen of zouden kunnen verloopen als in het licht, de *irreversibele reacties* en
2. Reacties, die in het donker, zonder toevoer van uitwendige energie, niet plaats hebben of in tegengestelde richting verloopen, de *reversibele reacties.*

Bij de reacties van de eerste soort is het licht te vergelijken met een katalysator en zullen dus op de snelheid der reactie ook andere katalysatoren, hetzij reeds aanwezig, hetzij door het licht gevormd, van invloed kunnen zijn. Het verloop van de reactie wordt daardoor dikwijls zeer gecompliceerd.

Bij de reacties van de tweede soort wordt lichtenergie omgezet in chemische energie en zullen wij dus in het algemeen een eenvoudiger verband mogen verwachten tusschen de reactiesnelheid en de hoeveelheid opgenomen energie.

---

1) Verh. d. deutsch. physik. Ges. 1907, 757.
2) F. WEIGERT, Die chemischen Wirkungen des Lichts; Sammlung chem. und chem.-techn. Vorträge 17, 193 (1912).

Van welken aard is nu de invloed van het licht op deze reacties? Beschouwen wij daartoe eerst een reactie van de tweede soort.

De omzetting verloopt in het licht in tegengestelden zin als in het donker. Wanneer wij dus uitgaan van een stelsel, dat in donker-evenwicht verkeert, dan zal dit door bestraling uit dien toestand worden gebracht en wel des te verder, naarmate het licht langer heeft ingewerkt. Het gevolg daarvan is, dat op gaat treden de tegenreactie, de donkerreactie, die het stelsel in zijn ouden toestand tracht terug te voeren. Deze reactie wordt sterker, naarmate het stelsel verder van den donker-evenwichtstoestand is verwijderd en het gevolg zal dus zijn, dat na eenigen tijd de donkerreactie even snel verloopt als de lichtreactie. De toestand van het stelsel ondergaat dus geen verandering meer; er heeft zich een evenwicht ingesteld.

Dergelijke „evenwichten" zijn dan ook inderdaad waargenomen en gemeten. Het eerste voorbeeld waarvan is de ontleding van AgCl. LUTHER[1]) bracht dit in aanraking met chloorwater en belichtte met licht van verschillende intensiteit. Hij bepaalde nu de intensiteitsgrens, waarboven het AgCl nog juist ontleed wordt en waar beneden het niet verandert of waar reeds ontleed AgCl weer wordt uitgebleekt door het chloorwater. Door dit te doen met chloorwater van verschillende concentratie vond hij het verband tusschen de lichtintensiteit en den evenwichtsdruk van het chloor. Deze laatste bleek zeer regelmatig met de lichtintensiteit te stijgen.

Later zijn verschillende andere gevallen onderzocht. REGENER[2]) bepaalde het evenwicht tusschen zuurstof en ozon in ultraviolet licht, LUTHER en WEIGERT[3]) de polimerisatie van anthraceen tot dianthraceen, COEHN[4]) de dissociatie van SO_3 in SO_2 en O_2, van HCl in H_2 en Cl_2, beide in ultraviolet licht.

In al deze gevallen kon een evenwicht van weerskanten bereikt worden.

De vraag is nu, mag men deze eindtoestanden werkelijke evenwichten noemen.

COEHN beschouwt ze wel als zoodanig en ook WILDERMANN[5]), BANCROFT[6]) en anderen hebben deze opvatting verdedigd. De licht-

1) Zeitschr. f. physik. Chem. **30**, 628 (1899).
2) Ann. d. Physik. **20**, 1033 (1906); Berl. Akad. Ber. **1904**, 1228.
3) Zeitschr. f. physik. Chem. **53**, 416 (1905); **63**, 458 (1908).
4) Zeitschr. f. physik. Chem. **70**, 88 (1910); Ber. d. deutsch. chem. Ges. **42**, 3183 (1909); **43**, 130 (1910).
5) Zeitschr. f. physik. Chem. **42**, 331 (1903).
6) Journ. Phys. Chem. **10**, 921 (1906).

intensiteit moet dan beschouwd worden als een factor zooals druk en temperatuur, als een onafhankelijk veranderlijke, die den toestand van de stof bepaalt. De phasenregel van GIBBS zou voor een stelsel van stoffen in een homogeen lichtveld dan deze wijziging moeten ondergaan, dat nu voor denzelfden vrijheidsgraad de aanwezigheid van één phase meer dan in het donkerevenwicht vereischt werd.

Bij nadere beschouwing blijkt deze opvatting evenwel niet houdbaar. De bereikte evenwichten zijn geen ware evenwichten, maar zooals LUTHER[1]) ze genoemd heeft, *stationaire* toestanden, tijdelijk onveranderlijke toestanden.

Er is toch een groot verschil tusschen deze eindtoestanden en donkerevenwichten.

Bij de donkerevenwichten zal, als men het evenwichtsmengsel in een ideaal DEWAR's vat van de buitenwereld volkomen isoleert, nimmer meer verandering optreden.

Bij de lichtevenwichten moet men echter voortdurend lichtenergie toevoeren om de toestand constant te houden. Al het geabsorbeerde licht wordt ten slotte irreversibel in warmte omgezet en — wil de temperatuur constant blijven — aan de omgeving afgestaan. Statisch evenwicht kan men zich dan alleen in twee gevallen denken:

a. als er geen licht meer geabsorbeerd wordt;

b. als de omgekeerde reactie eene is, die onder lichtontwikkeling verloopt, een *chemi-luminescentie*, en zij met zulk een snelheid plaats heeft, dat het luminescentielicht qualitatief en quantitatief gelijk is aan het geabsorbeerde licht.

Geval *a* is feitelijk een onmogelijkheid, want iedere stof absorbeert toch eenig licht. Men zou dan een photochemische extinctie aan moeten nemen en zich voor moeten stellen, dat het voor chemische doeleinden geabsorbeerde licht langzamerhand minder werd en in het evenwicht ten slotte = 0 was. Dit voert echter tot de slotsom, dat dàn ook de sterkte van het licht geen invloed meer hebben kan en dat dus het evenwicht hetzelfde zou zijn als bij een lichtintensiteit = 0, d. i. als bij het donkerevenwicht.

Geval *b*, in uitkomst gelijk aan geval *a*, (want ook dàn is het afgegeven of doorgelaten licht gelijk aan het ontvangen licht) is in wezen daarvan te onderscheiden. Dan is nl. de reactie ook ten opzichte van de *energie* omkeerbaar, zoodat men kan schrijven:

$$\text{licht} + \text{stelsel A} \rightleftarrows \text{stelsel B.}$$

---

[1]) Zeitschr. f. Elektrochemie **14**, 451 (1908).

Het evenwicht is dan te vergelijken met dat, wat bij toevoer van andere energiesoorten zich instelt, bijv.

warmte + stelsel A $\rightleftarrows$ stelsel B (smelten)

of electrische energie + stelsel A $\rightleftarrows$ stelsel B (accumulator).

Afgezien echter van de moeilijkheid, ja, de onmogelijkheid, om een lichtbron te krijgen, die precies hetzelfde licht uitstraalt als het luminescentielicht, is het de vraag of zoo een systeem zich wel veel zou onderscheiden van een donkerevenwicht. Want ook bij donkerevenwicht is er stralingsevenwicht, doordat bij constante temperatuur de warmtestraling = warmteabsorptie.

Ook experimenteel pleit niets voor het bestaan van luminescentie-evenwichten.

Max Trautz, die sinds jaren de chemi-luminescentie bestudeerd heeft, en aanvankelijk[1]) aan de mogelijkheid van een dergelijk evenwicht geloofde, is later[2]) tot de overtuiging gekomen, ook op grond van het feitenmateriaal, dat een dergelijk evenwicht niet bestaat.

Het is n.l. gebleken, dat verschillende luminescentie-reacties door bestraling met hetzelfde licht, dat zij daarbij afgeven, niet worden *vertraagd*, zooals met uit de omkeerbaarheid der reactie zou afleiden, maar *versneld*.

Wij zien dus, dat de condities voor statisch lichtevenwicht niet verwezenlijkt kunnen worden of samenvallen met die van het donkerevenwicht en zullen daarom bij de photochemische evenwichten te maken hebben met *stationaire toestanden*, hierdoor gekenmerkt, dat de hoeveelheid stof, die per tijdseenheid door de lichtreactie gevormd wordt gelijk is aan die, welke door de donkerreactie wordt verbruikt.

Het mechanisme van de lichtreactie is echter geheel anders dan dat van de donkerreactie.

Dit uit zich ten eerste hierin, dat de orde van de reactie in het licht dikwijls zeer verschillend is van die in het donker. De dissociatie van joodwaterstofgas gaat in het donker bij 300° à 500° volgens de vergelijking $v = KC^2_{HI}$, is dus van de 2e orde. In het licht (bij lagere temperatuur) gaat ze echter volgens de eerste orde.

Ten tweede blijkt dit daaruit, dat de snelheid van de donkerreactie en van lichtreactie zeer verschillend beïnvloed worden door eenzelfden katalysator. De oxydatie van een waterige oplossing van joodwater-

---

1) Zeitschr. f. physik. Chem. **53**, 5 (1905).
2) Zeitschr. f. wiss. Photogr. **6**, 176 (1908).

stof bijvoorbeeld wordt door toevoeging van kopersulfaat bij de lichtreactie vertraagd, bij de donkerreactie versneld [1]).

Het photochemisch evenwicht kan daardoor verschoven worden door toevoeging van een katalysator. CHAPMAN, CHADWICK en RAMSBOTTOM [2]) vonden bijv., dat droog koolzuur onder verminderden druk, door ultraviolet licht tot voor bijna de helft in kooloxyd en zuurstof gedissocieerd kan worden, omdat de tegenreactie, blijkens het onderzoek van DIXON [3]), in absoluut droge gassen zoo goed als niet plaats heeft. Toevoeging van een spoor water maakt echter, dat de tegenreactie zeer sterk optreedt, zoodat dan bij bestraling met ultraviolet licht absoluut geen dissociatie van koolzuur kan worden waargenomen.

Wanneer wij naar een beeld zoeken, waarmee deze stationaire toestanden vergeleken kunnen worden, dan vinden wij dit bij de electrolyse.

Denkt U een oplossing van ferribromide, waardoor een electrische stroom tusschen twee platina electroden gaat. Aan de kathode heeft reductie plaats; het ferri-ion gaat over in een ferro-ion. Aan de anode zet zich broom af.

Zijn nu de kathode- en de anode ruimten door een poreuzen wand goed van elkaar gescheiden, dan hoopt zich in de eene ruimte het ferrozout, in de andere het broom op. Zijn ze echter niet gescheiden, dan zal er diffusie optreden, die het ferrozout samenbrengt met het broom en door chemische werking ontstaat dan opnieuw ferribromide. Deze diffusie, en dus ook de chemische werking, zal des te sterker zijn, naarmate er meer broom en ferro-ionen gevormd zijn en na eenigen tijd electrolyseeren kan de concentratie van deze stoffen een zoodanige zijn geworden, dat er per tijdseenheid door de chemische werking evenveel $FeBr_3$ opnieuw ontstaat als er door den stroom ontleed wordt. Verdere electrolyse zal dan — allen evenwerkingen uitgesloten gedacht — geen verandering brengen in de samenstelling van de vloeistof. Wij hebben een stationaire toestand verkregen, een schijnbaar evenwicht.

De concentraties van de stoffen in dit „evenwicht" aanwezig, zullen echter, behalve van de stroomsterkte, afhangen van de factoren, die de diffusie en de chemische werking bevorderen of tegengaan. Deze zijn de afstand der electroden, de grootte der electroden, het al of niet roeren in de oplossing, de temperatuur en, zoo mogelijk, de al

---

1) J. PLOTNIKOW, Photochemie 88.
2) Journ. Chem. Soc. **91**, 342 (1907).
3) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **38**, 2426 (1905).

of niet aanwezigheid van een positieven of negatieven katalysator.

Er is echter een groot verschil met de electrolyse.

Terwijl dáár de ontledingsproducten aan de electroden, dus op twee *verschillende* plaatsen worden afgescheiden, ontstaan zij bij de lichtwerking vlak naast elkaar, ter zelfder plaatse. Diffusie, die aan de chemische werking vooraf moet gaan, is hier dus niet noodig.

De gevormde stoffen kunnen direct op elkaar inwerken en het is de snelheid, waarmee deze zuiver chemische werking geschiedt, die bepaalt of men iets van de lichtwerking zal waarnemen of niet.

Is deze groot, dan bemerkt men van een verschuiving uit het donkerevenwicht niets; het geabsorbeerde licht wordt direct, via de chemische reactie, in warmte omgezet. Is zij echter klein, dan kan een merkbare verschuiving uit dit evenwicht worden waargenomen.

Beschouwen wij thans den invloed van het licht op de *reactiesnelheid*, en denken wij ons een reactie van de tweede soort, waarbij de snelheid der donkerreactie òf zoo klein is, dat zij ten opzichte van de lichtreactie verwaarloosd mag worden òf bekend is, zoodat zij bij de berekening van de snelheid der lichtreactie in aanmerking gebracht kan worden.

Het is duidelijk, dat dan de snelheid van omzetting bepaald zal worden door de snelheid, waarmee de lichtenergie toevloeit, d. i. door de hoeveelheid licht die per tijdseenheid geabsorbeerd wordt.

Volgens de wet van LAMBERT-BEER is nu de hoeveelheid licht, die per tijdseenheid door een laagje van oneindig kleine dikte geabsorbeerd wordt, evenredig met de intensiteit van het licht (I_0), de dikte van het laagje (dx) en de concentratie van de absorbeerende stof (c). Bij integratie tot een laag van eindige dikte (x) voert dit tot de formule:

$$\text{geabsorbeerd licht} = I_0\,(1 - e^{-kcx}).$$

Bij zeer geringe absorptie wordt deze uitdrukking tot I_0kcx, bij volledige absorptie tot I_0 en bij matige absorptie tot $I_0(kxc)^{1/p}$, waarin $\frac{1}{p}$ een echte breuk is.

Als de reactiesnelheid evenredig is met de hoeveelheid geabsorbeerd licht, dan zal zij dus in het algemeen evenredig zijn met $I_0c^{1/p}$, d.w.z. met de intensiteit van het opvallende licht en met de concentratie der absorbeerende stof, verheven tot een macht, die, al naar de afmeting van het reactievat, varieeren kan van 1 tot 0.

Een dergelijke afhankelijkheid heeft men dan ook inderdaad geconstateerd.

De evenredigheid met de lichtintensiteit was reeds door BUNSEN en ROSCOE gevonden bij hun onderzoek over chloorknalgas en draagt naar deze onderzoekers den naam van de wet van BUNSEN en ROSCOE.

De lage orde van de reactie ten opzichte van de concentratie der absorbeerende stof, gevoegd bij de totale onafhankelijkheid der snelheid van de concentratie der andere deelnemende stoffen, die geen licht absorbeeren, heeft in den aanvang verwondering gewekt.

Bij de zoogenaamde *„intensiteits-opvatting"* van den lichtinvloed, waarbij men zich denkt, dat alle stoffen in een homogeen lichtveld op een hooger potentiaal worden gebracht en ten gevolge daarvan sneller reageeren, is dit ook niet wel verklaarbaar. Men zou dan de geldigheid van de wet van de massawerking, ook voor deze reacties, verwachten. Bij de *„absorptie-opvatting"* is dit echter zeer begrijpelijk.

Nog een andere eigenaardigheid der meeste lichtreacties, n.l. het hebben van geen of slechts geringe temperatuurscoëfficient, is door de absorptie-opvatting zeer verklaarbaar. Als toch eventueele chemische omzettingen, die nà de absorptie van het licht mochten plaats hebben, zeer snel verloopen, dan zal een vermeerdering of vermindering dier snelheid door temperatuursverandering geen invloed hebben op de hoeveelheid omgezette stof, omdat deze geheel afhankelijk is van de hoeveelheid lichtenergie, die per minuut wordt opgenomen en de absorptiecoëfficiënt in het algemeen zeer weinig afhankelijk is van de temperatuur.

Hoe is nu de invloed van de lichtintensiteit en de concentraties der deelnemende stoffen op de snelheid van eene reactie van de eerste soort? Wordt ook hier de snelheid enkel en alleen geregeld door de hoeveelheid geabsorbeerde lichtenergie of zijn ook nog de concentraties van belang? Geldt hier de wet van de massawerking?

Gaan wij daartoe na, op welke wijzen de lichtwerking mogelijk gedacht kan worden:

a. Onder opname van lichtenergie wordt uit een of meer der aanvangsstoffen primair gevormd een tusschenproduct, dat daarna reageert op een ander deel der aanvangsstoffen en onder verlies van energie het eindproduct levert. WINTHER [1]) heeft dit genoemd een *directe* lichtreactie. In dit geval behoort de reactie feitelijk tot die der tweede soort, met dit verschil, dat het primair gevormde reactieproduct door een volgreactie weer verdwijnt. Is deze volgreactie zeer snel, vergeleken met de primaire reactie, dan wordt de reactiesneiheid bepaald

1) CHR. WINTHER, Zeitschr. f. wiss. Photogr. 11, 92 (1913).

door de snelheid der primaire reactie en zal er dezelfde afhankelijkheid van I en c zijn als bij de reversibele reacties.

b. Door het licht wordt gevormd een stof, die in het donker snel, langzaam of in het geheel niet meer verdwijnt en die katalytisch werkt op de donkerreactie.

Verdwijnt de katalysator weer in het donker, dan zal er bij constante lichtsterkte een maximale hoeveelheid gevormd worden en wanneer deze bereikt is, de snelheid een bepaalde constante verkrijgen. Is deze maximale hoeveelheid evenredig aan de lichtsterkte, dan zal ook de snelheidsconstante evenredig kunnen zijn aan de lichtsterkte. Voor deze reacties geldt dan de wet van BUNSEN en ROSCOE.

Een dergelijke reactie is dus een *„indirecte"* lichtreactie. Zij onderscheidt zich in velerlei opzicht van de directe lichtreacties:

1°. Doordat thans de concentraties der deelnemende stoffen een soortgelijken invloed zullen hebben als bij de gewone donkerreacties; voor deze reactie zal dus moeten gelden de wet van de massawerking.

2°. Doordat ook de temperatuurscoefficiënt grooter zal zijn.

3°. Doordat zij evenals andere katalytische reacties gevoelig zal wezen voor allerlei bijmengsels, die als positieve of negatieve katalysator werken.

4°. Doordat het *„photochemisch nuteffect"* veel grooter zal zijn. Op dit effect komen wij later terug (zie pag. 301).

Verder zal een dergelijke reactie bij het begin van de belichting een periode van stijgende snelheid, een *inductieperiode*, kunnen vertoonen, gedurende welke de hoeveelheid katalysator nog toeneemt, en na afloop der belichting een periode van afnemende snelheid, gedurende welke de katalysator langzaam verdwijnt, de *periode van nawerking*.

Een inductieperiode is waargenomen bij de vorming van phosgeen uit kooloxyd en chloor [1]); een nawerking o. a. bij de oxydatie met luchtzuurstof van jodoform [2]), en bij de bromeering van toluol [3]).

Verdwijnt de lichtkatalysator niet weer in het donker, dan gaat

---

[1]) M. WILDERMANN, Zeitschr. f. physik. Chem. **42**, 257 (1903). De inductieperiode bij de chloorknalgasreactie, reeds waargenomen door BUNSEN en ROSCOE en later herhaaldelijk onderzocht, moet blijkens de onderzoekingen van BURGESS en CHAPMAN (Journ. Chem. Soc. **89**, 1402 (1906)) toegeschreven worden aan sporen verontreinigingen, die de reactie zeer sterk remmen en onder invloed van het licht langzamerhand door het chloor ontleed worden.

[2]) HARDY en WILLCOCK, Zeitschr. f. physik. Chem. **47**, 347 (1904); N. SCHOORL en L. VAN DEN BERG, Pharm. Weekbl. **42**, 297; **43** 2, 8; J. PLOTNIKOW, Zeitschr. f. physik. Chem. **75**, 337, 385 (1910); B. SZILARD, Zeitschr. f. wiss. Photogr. **4**, 127 (1906).

[3]) BRUNER, Bull. de l'Acad. des Sciences de Cracovie 1909, 365; 1910, 576.

de reactie na afloop der belichting met dezelfde snelheid door. Een voorbeeld hiervan is de ontleding van waterstofsuperoxyd in tegenwoordigheid van geel en rood bloedloogzout [1]).

Gaat men voor de reacties van de eerste soort de resultaten na van het onderzoek omtrent den invloed der concentraties, dan blijkt, dat enkele dier reacties tot de directe gerekend mogen worden, doordat bij deze alléén de hoeveelheid geabsorbeerd licht de reactiesnelheid bepaalt [2]).

Bij de meeste echter heeft de concentratie der reageerende stoffen wel degelijk invloed, zoodat zij dus indirecte lichtreacties genoemd kunnen worden.

Bij sommige, zooals de phosgeenvorming en de bromeering van toluol, is de invloed van de concentraties dezelfde, als bij de donkerreactie gevonden is of verwacht mag worden. Bij andere reacties krijgt men echter de meest onverwachte verrassingen. Zoo geeft de chloorknalgasreactie een snelheid, die voorgesteld wordt door de vergelijking:

$$\frac{d\,(2\,HCl)}{dt} = k\,\frac{I_0\,[Cl_2]^2}{[O_2]}$$

dus evenredig met het kwadraat der chloorconcentratie, onafhankelijk van de waterstofconcentratie en omgekeerd evenredig met de concentratie van de zuurstof, die, als verontreiniging van het electrolytisch gevormde chloorgas bijgemengd is [3]).

In deze gevallen is het mechanisme der reactie ongetwijfeld zeer ingewikkeld en is het moeilijk een algemeene verklaring daarvoor te geven [4]). De reacties zijn gewoonlijk zeer gevoelig voor kleine hoeveelheden bijgemengde stoffen, die zich als positieve of negatieve katalysator doen kennen, zoodat het zeer onzeker is, of men bij het experiment wel een juist beeld krijgt van den invloed der concentraties.

Als men bijv. de lijdensgeschiedenis van de chloorknalgasreactie nagaat, een onderzoek, waaraan een reeks van uitmuntende experimentators, te beginnen met Bunsen en Roscoe, in een tijdsverloop

1) Kistiakowsky, Zeitschr. f. physik. Chem. **35**, 431 (1900).

2) Hiertoe behoort bijv. de ontleding van ozon bij aanwezigheid van chloorgas in niet-ultraviolet licht, waar de snelheid onafhankelijk is van de ozonconcentratie en alleen bepaald wordt door de hoeveelheid licht, die het chloor geabsorbeert. (Weigert, Zeitschr. f. Elektrochem. **14**, 591 (1908)).

3) M. Bodenstein en W. Dux, Zeitschr. f. physik. Chem. **85**, 297 (1913).

4) Bodenstein beschouwt als primaire werking van het licht de splitsing van een molecule in een electron en een positief geladen rest. Bij de secundaire lichtreacties is dit electron de algemeene katalysator. Over het mechanisme, dat hij ter verklaring van de chloorknalgasreactie aanneemt, zij verwezen naar de oorspronkelijke litteratuur. (Zeitschr. f. Elektrochem. **19**, 836 (1913); Zeitschr. f. physik. Chem. **85**, 329 (1913).

van meer dan een halve eeuw hunne beste krachten hebben gewijd om alle onregelmatigheden, die zich daarbij voordeden, te verklaren en ziet, hoe het pas in den allerlaatsten tijd aan BODENSTEIN[1]) gelukt is, om den invloed van de concentraties met juistheid vast te stellen, terwijl het door den grooten invloed van sporen zuurstof ook bij dit zeer zorgvuldige onderzoek niet mogelijk was volkomen reproduceerbare snelheden te verkrijgen, dan beseft men, hoezeer voorzichtigheid geboden is bij het trekken van conclusies uit het experiment.

Keeren wij terug tot de omkeerbare reacties.

Daarbij wordt licht opgenomen en omgezet in chemische energie.

Hoe groot is het gedeelte der lichtenergie, dat op deze wijze wordt omgezet, m. a. w. wat is het *photochemisch rendement?*

Wanneer wij de lichtechte kleurstoffen vergelijken met de kleurstoffen, die als sensibilisator in de photographie worden gebruikt, zooals pinachroom en cyanin, dan is duidelijk, dat dit bij verschillende stoffen zeer verschillend is.

Vergelijkt men echter bij eenzelfde stof het rendement van de verschillende lichtsoorten, die door die stof geabsorbeerd worden, dan treedt een groote regelmaat voor den dag. Het eerst is dit gedaan voor de assimilatie van koolzuur door groene planten door TIMIRIAZEW, PFEFFER, en later zeer nauwkeurig door TH. W. ENGELMANN.[2]) Deze mat met behulp van bacteriën de productiesnelheid van zuurstof door de levende plantencel in de verschillende deelen van het spectrum en vergeleek haar met de optische absorptie. Het bleek, dat deze twee grootheden volkomen parallel zijn. P. LASAROFF[3]) onderzocht daarna bij de uitbleeking van kleurstoffen het verband tusschen reactiesnelheid en absorptie en vond ook hier volkomen parallelisme. Bij deze stoffen is dus *het photochemisch rendement onafhankelijk van de golflengte van het geabsorbeerde licht.*

Dit is een zeer belangrijk resultaat, dat echter bij andere reactie's nog niet voldoende onderzocht is om te kunnen concludeeren, dat men hier met een algemeene wet te doen heeft. Bij de bromeering van toluol komt ze uit, bij de oxydatie van kinine door chroomzuur en van jodoform door zuurstof is echter geen volkomen evenredigheid.

---

1) BODENSTEIN en DUX. l.c.
2) Bot. Zeitg. 1882 No. 26, 1883 No. 1 en 2, 1884 No 6 en 7.
3) Ann. d. Physik. 24, 661 (1907).

Voor de oxydatie van kinine berekent WEIGERT[1]), dat het rendement van het violette licht 4 maal zoo groot is als van het ultraviolette; bij de oxydatie van jodoform vinden wij 7.7 maal grooter rendement voor de blauwe stralen dan voor de ultraviolette.[2]) Het nuttig effect zou dus bij deze reacties afnemen met het kleiner worden der golflengte. Een nader onderzoek van dit verband bij andere reacties is zeer gewenscht.

Hoe groot is echter de numerieke waarde van het photochemisch rendement?

Dit is voor vier reacties bepaald.

Voor de koolzuur-assimilatie vond BROWN[3]) 4.1 % van het opvallende licht of 6 % van het door de plant geabsorbeerde licht of ten slotte 98 % van het door de groene bladkleurstof geabsorbeerde licht. (De chemische energie berekend als verbrandingswarmte van de gevormde koolhydraten.)

Bij de polymerisatie van anthraceen vond WEIGERT[4]) 4.5 %; terwijl bij de ozonvorming[5]) en ammoniakontleding[6]) in ultraviolet licht door WARBURG berekend wordt resp. 46 % en 2.1 %.

Deze getallen loopen dus zeer uiteen.

Een theoretisch verband zocht WARBURG[7]) op grond van de volgende overweging:

Als een lichaam A van de temperatuur T_0 warmte ontvangt van een lichaam van de temperatuur T, dan kan, volgens de tweede hoofdwet der thermodynamica, slechts het deel

$$v = \frac{T - T_0}{T}$$

in vrije energie worden omgezet.

---

1) F. WEIGERT, Die chemischen Wirkungen des Lichts, Samml. ch. und ch. techn. Vorträge **17**, 272 (1912).

2) J. PLOTNIKOW (Zeitschr. f. physik. Chem. **75**, 354 (1910) geeft aan, dat de werkzaamheid der blauwe stralen van de kwiklamp ($\lambda = 436$) 77 % van het totaal bedraagt, terwijl de intensiteit dier stralen slechts ongeveer 30 % van de totaal intensiteit der geabsorbeerde stralen bedraagt (l. c. pag. 345 en PLOTNIKOW, Photochemie, pag. 17). De verhouding van het nuttig effect voor de blauwe en andere stralen is dus als $77 \times \frac{70}{30} : 23 = 7.7$.

3) H. T. BROWN en F. ESBOMBE, Phil. Trans. Roy. Soc. **193** *B*, 223 (1900); Proc. Roy. Soc. **76** *B*, 29 (1905); Nature, Maart 1905. Vergelijk ook F. WEIGERT, Samml. chem. u. chem.-techn. Vortr. **17**, 288.

4) F. WEIGERT. Ber. d. deutsch. chem. Ges. **42**, 850 (1909).

5) WARBURG, Sitzungsber. der Kgl. Pr. Akad. d. Wiss. 1912, 216.

6) WARBURG, Sitzungsber. d. Kgl. Pr. Akad. d. Wiss. 1911, 746 en 1912, 216.

7) Verhandl. d. deutsch. physik. Ges. **9**, 753 (1907).

Daarbij is het onverschillig of deze warmte door straling of door geleiding wordt overgebracht.

In het eerste geval is echter deze warmte tusschen de lichamen A en B in den vorm van aethertrillingsenergie of straling aanwezig.

Voor de mogelijkheid van omzetting van straling in chemische energie moeten dus gelijke wetten gelden als voor die der warmte. Als dus de temperatuur van een lichtbron bekend is, dan zou daaruit het mogelijk nuttig effect van de omzetting te berekenen zijn.

Nemen wij als voorbeeld het zonlicht en stellen wij de temperatuur der zon op 6800°. Voor lichtreacties in zonlicht zou dan bij 18° het nuttig effect zijn $\frac{6800 - 291}{6800} \times 100 = 96\,\%$.

Dit is echter de *maximale* waarde, die bereikt wordt als de omzettingen *omkeerbaar* geschieden. Daar echter de photochemische omzettingen, zooals wij gezien hebben, *niet-omkeerbaar* geschieden (zie pag. 290), zoo zal dit bedrag nooit bereikt worden.

De redeneering geeft intusschen een verklaring van het feit, dat de meeste lichtreacties weinig gevoelig zijn voor roode stralen en sterk voor blauwe en violette. Naarmate de temperatuur van een zwart stralend lichaam lager wordt, wordt toch de golflengte van de stralen, die in het daardoor afgegeven licht met maximum-intensiteit voorkomen, grooter, verschuift de kleur naar geel en rood.[1])

---

[1]) Omtrent de *richting*, waarin het donkerevenwicht door lichtwerking verschoven wordt, zou men op grond van het bovenstaande mogen verwachten, dat deze dezelfde zal zijn, als waarin toevoer van warmte, dus verhooging van temperatuur, haar verschuift. Dit vermoeden is meermalen uitgesproken (zie o. a. WEIGERT, Die chemischen Wirkungen des Lichts, pag. 189) en wordt ook door verschillende voorbeelden bevestigd: koolzuur dissocieert door belichting in $CO + O_2$, zoutzuur in H_2 en Cl_2, zuurstof gaat over in ozon. Daartegenover staan echter gevallen, waarbij men het omgekeerde opmerkt. Uit het onderzoek van COEHN en BECKER (l. c.) omtrent de ontleding van SO_3 in ultraviolet licht bleek, dat bij alle temperaturen tusschen 100° en 800° een eindtoestand bereikt wordt, waarin 35 % van het SO_3 gedissocieerd is. Deze eindtoestand komt overeen met een donkerevenwicht bij 650°. Beneden 650° treedt dus door de belichting een verschuiving in de richting van hoogere temperatuur, boven 650° echter een verschuiving in de richting van lagere temperatuur op. Blijkens mondelinge mededeeling van Prof. E. COHEN wordt het evenwicht tusschen de beide modificaties van telluur door zonlicht en door ultraviolet licht in verschillende richtingen verschoven.

De regel is dus niet algemeen. Dit bewijst ook al weer, dat de „lichtevenwichten" geen ware evenwichten zijn, waarop de wetten der thermodynamica kunnen worden toegepast.

Een andere meening omtrent de richting der verschuiving, die o. a. door M. TRAUTZ (Zeitschr. f. wiss. Phot. 6, 180 (1908) wordt voorgestaan, is deze, dat zij is de richting der afnemende absorptie. Kleurstoffen bijv. bleeken uit in het zonlicht, het kolloidale zilver in photochloride neemt de kleur aan van het bestralende licht, enz. Ook tegen deze stelling zijn echter zeer ernstige experimenteele bezwaren. Zilverchloride wordt donker in het licht, gaat dus sterker absorbeeren, organische jodumverbindingen

Mag verder deze redeneering, die gebaseerd is op de temperatuurstraling van een absoluut zwart lichaam, ook toegepast worden op andere soorten van licht, bijv. op dat van een kwiklamp? Kan men dus aan ieder soort licht een zekere „temperatuur" toekennen, een factor dus, die bepaalt, welk gedeelte der totale energie omgezet kan worden in chemische energie?

Neen, want dit zou voeren tot zeer onaannemelijke consequenties. Denken wij ons n.l. door middel van gekleurd glas of met een prisma uit het zonlicht een deel der stralen geïsoleerd, bijv. de roode en diezelfde soort stralen ook geïsoleerd uit het licht, dat een gloeiende staaf ijzer van 600° uitstraalt. Zou dan het photochemisch rendement van het eerste licht 96 % kunnen wezen en van het tweede $100 \times \frac{600-300}{60} = 50\ \%$?

Dit is niet aanneembaar, want dan zou men ter definieering van het licht behalve golflengte en intensiteit, ook nog de „temperatuur" daarvan aan moeten geven, waarvoor geen enkele experimenteele grond bestaat.

De theorie van WARBURG omtrent het photochemisch rendement is dus niet juist.

Een andere oplossing hebben WINTHER [1]) en BODENSTEIN [2]) gezocht. Zij nemen in navolging van STARK [3]) aan, dat de primaire werking van het licht een photoelectrisch effect is en bestaat in eene splitsing van het absorbeerende molecule in twee deelen, waarvan het eene een vrij electron is, het andere de positief geladen rest. Deze twee splitsingsproducten zijn nu uiterst reactief en kunnen zich direct vereenigen met ongesplitste moleculen van dezelfde stof of van een

---

splitsen dikwijls jodium af in het licht en absorbeeren daardoor meer licht. De kleurlooze vloeistof der purperslakken wordt eerst door bestraling rood. De „phototrope" stoffen (zie PLOTNIKOW, Photochemie, pag. 103 of BENRATH, Photochemie, pag 165) nemen in het licht zeer sterke kleuren aan, die in het donker weer verdwijnen. De stelling is dus niet juist. Wel zal natuurlijk het verdwijnen van de lichtgevoelige stof ten gevolge hebben, dat de hoeveelheid licht, die door haar geabsorbeerd wordt, vermindert. Maar in plaats van de verdwijnende stof kunnen andere ontstaan, die dezelfde stralen absorbeeren als de eerste en die chemisch door het licht niet worden veranderd. De absorptie behoeft dus niet te verminderen, maar kan zelfs grooter worden.

Omtrent de richting der verschuiving is dus thans nog geen algemeene regel te geven.

1) Zeitschr. für wiss. Photogr. **11**, 92, (1913).
2) Zeitschr. f. physik. Chem. **85**, 329 (1913).
3) STARK, Atomdynamik, Leipzig 1911, II, 198.

der andere deelnemende stoffen, om daarmede het eindproduct te vormen [1]).

Nu is volgens PLANCK en EINSTEIN [2]) de hoeveelheid energie, noodig voor de afsplitsing van een electron of in het algemeen voor de splitsing van een molecule in twee deelen, gelijk van een elementair quantum energie, d. i.:

$$\varepsilon = h\nu \text{ ergen}$$

waarin h, de zoogenaamde Planck'sche constante, $= 3.27 \times 10^{-27}$ is en ν = het trillingsgetal van de geabsorbeerde lichtstraal (d. i. $\frac{3 \times 10^{10}}{\lambda}$, waarin λ = golflengte van het licht in cm.).

Voor een grammolecule van de stof, bevattende N ($= 7 \times 10^{23}$) moleculen, wordt deze energiehoeveelheid $Nh\nu$ ergen [3]).

Wanneer nu de twee splitsingsproducten zich niet weer met elkaar vereenigen, maar alleen met de andere aanwezige moleculen omzettingen aangaan, die voeren tot het eindproduct der reactie, *dan zal dus per $Nh\nu$ ergen geabsorbeerde lichtenergie 1 gramaequivalent van de lichtabsorbeerende stof worden omgezet.* (Photochemische aequivalentswet van EINSTEIN).

Bij de reacties, waar deze wet geldt, zal dus de omzettingssnelheid, onafhankelijk zijn van den aard van de stof en van de chemische energie, die bij de reactie wordt opgenomen of afgestaan, en alleen bepaald worden door de hoeveelheid geabsorbeerde lichtenergie en ν. [4]).

Tusschen de opgenomen lichtenergie en de daaruit gewonnen che-

---

1) De ozonvorming zou men zich bijv. als volgt moeten denken:

$$O_2 + \text{lichtenergie} = 2\,O^+ + 2\,\odot$$
$$O_2 + \odot = O_2^-$$
$$O_2^- + O^+ = O_3$$

Bij de chloorknalgasreactie zou volgens BODENSTEIN het mechanisme aldus zijn:

$$Cl_2 + \text{lichtenergie} = Cl_2^+ + \odot$$
$$Cl_2 + \odot = Cl_2^-$$
$$Cl_2^- + H_2 = 2\,HCl + \odot$$

Het electron wordt telkens weer in vrijheid gezet en werkt dus als een katalysator op de reactie.

2) Ann. d. Physik. [4] 37, 832 (1912).

3) Er wordt hierbij dus aangenomen, dat de intensiteit van het licht van geen invloed is; dat er dus geen onderste intensiteitsgrens bestaat, waar beneden de afsplitsing niet meer mogelijk wordt. Deze aanname is, zooals EINSTEIN zelf reeds opgemerkt heeft, in strijd met hetgeen bij eenige reacties is waargenomen.

4) Bij de ontleding met ultraviolet licht wordt dus per molecule stof meer lichtenergie opgenomen dan bij die met rood licht. Hierin ligt een verklaring van het feit, dat verschillende stoffen, die voor gewoon licht niet gevoelig zijn, door ultraviolet licht worden ontleed.

mische energie bestaat dan alleen dit verband, dat de laatste kleiner moet zijn dan de eerste.

Vereenigen de primaire splitsingsproducten zich ook weer met elkaar, dan wordt per Nhν erg geabsorbeerde lichtenergie minder dan 1 gramaequivalent ontleed. (Het photochemisch nuteffect (WINTHER) wordt minder dan 1).

Werkt een der splitsingsproducten of een daaruit gevormde stof katalytisch op een secundaire reactie (indirecte lichtreactie), dan zal het aantal grammoleculen, dat door Nhν erg lichtenergie tot omzetting wordt gebracht, veel grooter dan 1 zijn.

WINTHER en BODENSTEIN hebben nu voor verschillende reacties uit de experimenteele gegevens berekend, hoeveel grammoleculen van de lichtgevoelige stof per Nhν erg geabsorbeerde lichtenergie omgezet worden en gevonden, dat dit bij een aantal daarvan werkelijk ongeveer $= 1$ is (bijv. bij $3\,O_2 \rightrightarrows 2\,O_3$, bij anthraceen $\rightrightarrows$ dianthraceen), bij een ander aantal is dit kleiner dan 1 (bij het uitbleeken van kleurstoffen slechts $\frac{1}{200}$ à $\frac{1}{500}$), terwijl ze bij katalytische reacties vele malen grooter dan 1 is (bij chloorknalgas bijv. 1.000.000).

Ofschoon deze berekeningen voor een groot deel slechts ruwe schattingen genoemd moeten worden, doordat bij de experimenteele onderzoekingen, waarop zij gebaseerd zijn, de hoeveelheid geabsorbeerde lichtenergie niet of slechts onnauwkeurig bepaald is, mag dit resultaat toch zeer hoopvol genoemd worden. De aequivalentswet, die te vergelijken is met de wet van FARADAY voor de electrolyse, bevat ongetwijfeld een kern van waarheid en geeft den weg aan, waarheen het verder onderzoek gericht moet worden. Nauwkeurige metingen zullen uit moeten maken, in hoeverre zij juist is.

Mijne Heeren, ik ben aan het eind van mijn voordracht gekomen. Veel is er in de photochemie, wat nog duister is en veel en moeilijk onderzoek zal nog noodig zijn om overal klaarheid te brengen.

Maar in de chaos van verschijnselen en meeningen is langzamerhand wat orde en systematiek gekomen. De hoofdlijnen voor verder onderzoek zijn vastgesteld. Een ruim en dankbaar arbeidsveld ligt voor de toekomst open.

DE OXYDATIE VAN ZWAVEL TOT ZWAVELZUUR DOOR BAKTERIËN.

Naar aanleiding van de bespreking, die de Heer H. I. WATERMAN geeft in de aflevering van 7 Maart l.l. van dit Weekblad over de verhandeling „De infusies en de ontdekking der bakteriën" van Professor BEIJERINCK, zij het mij vergund het volgende op te merken.

Van de belangwekkende proefnemingen, die BEIJERINCK in zijne brochure heeft besproken, heeft de Heer W. gemeend alleen het experiment der zwaveloxydatie meer uitvoerig te moeten vermelden. Waarschijnlijk, omdat dit proces, waarbij de elementaire zwavel door bakteriën bij luchttoetreding tot zwavelzuur wordt geoxydeerd, de lezers van dit Weekblad sterk moet interesseeren.

Nu wilde ik, als degeen, die dit oxydatieproces het eerst heeft gevonden en beschreven [1]), gaarne even op het volgende wijzen.

Wellicht zal één der lezers van dit blad trachten de in het referaat geciteerde proefneming te herhalen. Ieder, die zich wel eens met bakteriologische kulturen heeft beziggehouden, zal weten, dat voor de voeding van bakteriën stikstof, als noodzakelijk element, in het algemeen aan het kultuurmedium moet worden toegevoegd.

Nu ontbreekt in de bedoelde beschrijving van de proef in kwestie deze stikstofbron, waarvoor ik steeds [2]) een ammoniakzout (NH_4Cl) bezigde. In het belang van het welslagen der proefneming, die deze of gene zou willen uitvoeren, raad ik dus aan behalve het K_2HPO_4 (0.05 %) en $CaCO_3$ ook NH_4Cl (0.05 %) aan het leidingwater toe te voegen. Dit is vooral bij overentingen noodzakelijk, daar dan de kleine hoeveelheden der stikstofverbindingen uit het entmateriaal ontbreken.

Verder wil ik er nog op wijzen, dat de droge zwavelbloem in niet te groote hoeveelheid als een dun laagje op de oppervlakte der kultuurvloeistof gestrooid moet worden, daar de ondergedompelde zwaveldeeltjes veel moeilijker door de bakteriën worden aangetast. De proefneming gelukt het beste in niet te kleine Erlenmeyerkolven, waarin zich een vloeistoflaagje van ongeveer 0.5 cM. bevindt.

Ten slotte ben ik zoo vrij degenen, die zich voor dit chemosynthetische proces meer mochten interesseeren, te verwijzen naar mijne publicatie in de Folia microbiologica.

Delft, Maart 1914. H. C. JACOBSEN.

1) Folia microbiologica 1, 487 (1912). 2) l. c. p. 491.

Boekaankondigingen.

Digest of Comments on the Pharmacopoeia of the United States of America and on the National Formulary, for the Calendar Year ending December 31, 1911, by MURRAY GALT MOTTER and MARTIN I. WILBERT. Washington, Government Printing Office 1913.

Dit op geregelde tijden verschijnend overzicht van alle publicaties, welke verband houden met de artikelen in de Amerikaansche pharmacopee (8ste uitgave) en het „National Formulary" (3de uitgave) genoemd, refereert uit niet minder dan 245 periodieken, waaronder het Chemisch Weekblad en het Pharmaceutisch Weekblad, terwijl tevens een 20-tal pharmacopeeën worden genoemd.

Het boek is in een drietal afdeelingen gesplitst — General comments, International standards, Comments on official articles — welke ieder weder in hoofdstukken zijn onderverdeeld, zoodat een overzichtelijk geheel verkregen wordt, dat het voornaamste der pharmaceutische wetenschap bevat, dat in het jaar 1911 werd gepubliceerd.

Om een inzicht te geven van de groote verscheidenheid, welke hier, zeer in 't kort en zonder eenige kritiek of commentaar, geboden wordt, vestigen wij de aandacht op het hoofdstuk „Analytical data".

Daarin worden bijvoorbeeld behandeld: reagentia, indicatoren, physische constanten, apparaten, filters, standaardkleuren, analytische methoden, chemische constanten, reacties, klinische onderzoekingsmethoden, biologische producten, plantaardige geneesmiddelen en pharmaceutische preparaten.

Indien men aangaande een bepaald onderwerp litteratuur noodig heeft, zal men zeker menigmaal niet te vergeefs het door het Treasury Departement, U. S. Public Health Service, uitgegeven overzicht opslaan.

Het zij echter nog eens uitdrukkelijk gezegd, dat het boek niet anders beoogt, dan, in een enkelen zin samenvattend, de publicaties, welke met 't oog op de Amerikaansche pharmacopee van belang zijn, te refereeren; geenszins uitvoerige, kritisch behandelde overzichten te geven.

W. C. DE G.

*
* *

Chemie in Einzeldarstellungen. Herausgegeben von Prof. Dr. JULIUS SCHMIDT. VI Band. Das Triphenylmethyl, von Professor Dr. JULIUS SCHMIDLIN, an der Eidgen. Technischen Hochschule in Zürich. Mit 25 Figuren im Text. Stuttgart, Verlag von FERDINAND ENKE, 1914, 233 pp. Geheftet M. 8.—, in Leinwand gebunden M. 8.80.

Het verschijnen van het vroeger aangekondigde werk van SCHMIDLIN over het Triphenylmethyl zal door menig organicus met vreugde begroet worden. Sedert de ontdekking door GOMBERG, nu haast vijftien jaar geleden, neemt dit vraagstuk een eerste plaats in onder de voor den organicus belangrijke onderwerpen. Hoewel schijnbaar van zeer specialen aard, is het met zoo veel draden aan de geheele organische chemie verbonden, dat het voor iederen chemicus, ook voor hem, die geen speciale studie van dit onderwerp maakt, van het hoogste belang is; het raakt de grondslagen van onze geheele

struktuurchemie. De resultaten, verkregen bij de uitgebreide studie, waaraan deze verbindingen van het z.g. driewaardige koolstofatoom onderworpen geweest zijn, hebben een nieuw licht geworpen op beschouwingen, geldig voor het geheele gebied der chemie. Daarom is het voor iederen chemicus noodzakelijk, van dit gedeelte der chemie kennis te nemen. Dit nu was niet voor ieder even gemakkelijk, daar sedert de eerste publicatie van GOMBERG door verschillende onderzoekers een uitgebreid materiaal bij elkaar gebracht is, waarin het bezwaarlijk is de hoofdzaken te vinden, en naar voren te brengen. Daarin komt nu het werk van SCHMIDLIN op degelijke wijze te hulp. Het is ondoenlijk hier de inhoudsopgaaf, die ruim vijf pagina's beslaat, weer te geven. Uit de hier volgende opschriften der hoofdrubrieken zal men evenwel in voldoende mate een indruk over den uitgebreiden inhoud krijgen: Die Entdeckung des Triphenylmethyls. Triphenylmethyl. Charakteristik der einfachen Triphenylmethanderivate. Die Hexaphenyläthanfrage. Substituierte Triphenylmethyle. Triarylmethyle. Analoga der Triarylmethyle. Theoretische Schlussfolgerungen. Nachträge. Register.

Naast datgene, wat rechtstreeks verband houdt met het onderwerp, wordt ook veel behandeld, dat, hoewel er niet zoo nauw mede samenhangend, toch dienen kan om er een helderder inzicht in te geven.

Met kleine letter zijn experimenteele voorschriften en minder ter zake dienende mededeelingen gedrukt, die men bij het lezen kan overslaan, en waardoor de lektuur aangenamer wordt. Mijns inziens had voornl. in de tweede helft van het boek een groot gedeelte van louter opgaven eveneens met kleine letter gedrukt moeten worden; de overzichtelijkheid zou er slechts bij gewonnen hebben. Ik wensch het boek een ruimen kring van lezers toe.

P. J. M.

Personalia, vacatures, industriëele mededeelingen, enz.

De Maart-aflevering van het Tijdschr. der Alg. Techn. Ver. van Beetwortelsuikerfabrikanten en Raffinadeurs bevat een fraai portret van wijlen den Heer C. H. HUMMELINCK, directeur van de N.V. „Hollandia", Hollandsche fabriek van Melkproducten en Voedingsmiddelen te Vlaardingen. De Heer C. L. BRUNINGS geeft daarbij een waardeerend bijschrift.

* * *

De heer J. J. VAN LAAR, oud-lector aan de Universiteit van Amsterdam, heeft een schrijven ontvangen van de „Chemische Gesellschaft am Riga'schen Polytechnischen Institut", waarin o. a. waardeering wordt uitgesproken over zijn werk, en hem een materieel blijk van die waardeering wordt aangeboden.

Van VAN LAAR'S werk is in der tijd in het Chem. Weekbl. een overzicht gegeven (1908, 459–463). Later werd een aanvullingslijstje opgenomen (1910, 652–653). Van de sedert van zijn hand verschenen verhandelingen mogen hier de titels worden vermeld:

1. Iets over den vasten toestand V–VII. Versl. Kon. Akad. v. Wetensch. 6 Oct. en 8 Dec. 1910, 8 Juni 1811; samengevat in Arch. Néerl. (3 A) 1, 51–89 (1911) en 272–291 (1912).
2. Over den vasten toestand. Chem. Weekbl. 1910, 1027–1054.
3. Iets over de gedaante der smeltlijn (evenwichtslijn vast-vloeibaar) en hare kritische eindpunten, in verband met de proeven van BRIDGMAN. Chem. Weekbl. 1912, 744–755.

4. Ueber „einfache" und „nicht einfache" Systeme der thermodynamischen Chemie. Zeitschr. f. physik. Chem. **76**, 67–74 (1911).
5. Over de veranderlijkheid der grootheid b in de toestandsvergelijking van VAN DER WAALS, ook in verband met de kritische grootheden. Versl. Kon. Akad. v. Wetensch. 13 Oct., 9 Nov., 8 Dec. 1911 en 16 Jan. 1912.
6. Over eenige bij het kritische punt geldende betrekkingen. Ibid. 8 Febr. 1912.
7. Over de waarde van eenige differentiaalquotienten in het kritische punt, in verband met de coëxisteerende phasen in de nabijheid van dat punt en met den vorm der toestandsvergelijking. Ibid. 11 April 1912.
8. Over de berekening van den thermodynamischen potentiaal van mengsels, wanneer een verbinding tusschen de componenten kan optreden. Ibid. 8 Nov. 1912.
9. Over eenige moeilijkheden en tegenstrijdigheden bij het opstellen der toestandsvergelijking. Ibid. 9 Mei 1913.
10. Zur Theorie des osmotischen Drucks. Zeitschr. f. physik. Chem. **82**, 223–224 (1913).
11. Zur Theorie der Dampfspannungen von binären Gemischen (Erwiderung an Herrn DOLEZALEK). Ibid. **83**, 599–608 (1913).
12. Een bijzonder soort polarisatie (namelijk door onmacht) in verband met zelfveredeling bij concentratiecellen. Chem. Weekbl. 1913, 305–313.
13. Iets over hydrolyse van zouten van sterke zuren. Ibid. 1913, 334–345.
14. Een nieuwe betrekking tusschen de kritische grootheden, en over de eenheid aller stoffen in hun thermisch gedrag. Versl. Kon. Akad. v. Wetensch. 12 Febr. en 13 Maart 1914.

* * *

Aan de Technische Hoogeschool te Aken is geslaagd voor het examen voor chemisch ingenieur de Heer J. J. DE LA FONTAINE SCHLUITER, geboren te 's-Gravenhage.

* * *

De Heer A. J. M. DE BRUYN is benoemd tot directeur der Beetwortelsuikerfabriek „Standdaarbuiten" te Standdaarbuiten.

* * *

Te Haarlem wordt gevraagd aan de Meisjesschool voor middelbaar onderwijs met 5-j. cursus (Directrice Mej. C. J. FARRET): eene leerares in natuur- en scheikunde, plant- en dierkunde. Jaarwedde, bij aanstelling, *f* 1600.— met vier 3-jaarlijksche verhoogingen, elk van *f* 100.—, alzoo tot een maximum van *f* 2000.—. De bijdragen voor eigen pensioen komen voor rekening der gemeente. Nadere inlichtingen verstrekt de Directrice. Sollicitatiën, op zegel, en verdere stukken vrachtvrij in te zenden aan den Burgemeester vóór of op 26 Maart 1914.

* * *

Aan den Heer M. J. SMIT, chem. cand., is met ingang van 1 April eervol ontslag verleend als assistent aan het anorganisch-chemisch laboratorium der Rijksuniversiteit te Groningen. In zijn plaats is benoemd Dr. J. KAHN te Genève.

* * *

In de vergadering van den Leidschen Chemischen Kring van 10 Maart deed Mej. C. BAKKER een mededeeling over enkele zaden, welke wel als surrogaten van amandelen gebruikt worden, o.a. piniezaden (van pinus pinea) en cashew of castewzaden (van anacardium occidentale). De verschillende zaden werden gedemonstreerd en het een en ander medegedeeld over hun samenstelling, eigenschappen en prijsverhoudingen. Dr. P. A. DRIESSEN deelde iets mede over het abnormale geleidend vermogen (gemeten met den dionicmeter) van het Leidsche grachtwater, waargenomen na den einde Januari ingevallen dooi. Dr. H. J. BACKER gaf een korte bespreking over F. W. KÜSTER en A. THIEL's „Lehrb. der allgem., physik. u. theor. Chem., waarna Dr. L. P. KRANTZ een mededeeling deed over de structuur van het chinolinerood, welke mededeeling in dit Weekblad verschijnen zal.

* * *

Op het Internationale Rubbercongres, dat van 7 tot 12 September te Batavia zal plaats vinden, zullen o. a. de volgende voordrachten worden gehouden: H. C. PEARSON (New-York) over de eischen die de fabrikanten aan ruwe rubber stellen; Dr. P. J. S. CRAMER (Buitenzorg) over rubberwinning in Brazilië; J. G. FOL, scheik. ing., over de resultaten van een wetenschappelijke toetsing der empirische beoordeeling van ruwe rubber. Discussies worden voorbereid o. a. over tapsystemen, de bereiding van rubber, de reductie van den kostprijs van rubber, de onderzoekingsmethoden voor ruwe rubber. Bovendien zullen a. o. demonstraties plaats vinden van wetenschappelijke methoden van rubberonderzoek (door Prof. G. VAN ITERSON en de Heeren B. J. EATON en J. G. FOL, scheik. ing.).

* * *

Inlichtingen omtrent handel en nijverheid in Nederlandsch-Indië. — Er wordt nogmaals de aandacht op gevestigd, dat de Afdeeling Nijverheid en Handel van het Departement van Landbouw, Nijverheid en Handel te Buitenzorg is belast met het verstrekken van inlichtingen omtrent handel en nijverheid in Nederlandsch-Indië en zulks in samenwerking met de Afdeeling Handel van het Departement van Landbouw, Nijverheid en Handel te 's Gravenhage (Lange Houtstraat 36).

Aan belanghebbenden in Nederland, die zoodanige inlichtingen wenschen te ontvangen, wordt aanbevolen hunne aanvragen te richten tot de Afdeeling Handel te 's Gravenhage. Deze laatste is in het algemeen belast met de vertegenwoordiging in Nederland van de Afdeeling Nijverheid en Handel te Buitenzorg, welker publicaties ook bij haar verkrijgbaar zijn.

Op gelijke wijze is de Afdeeling Nijverheid en Handel te Buitenzorg belast met de vertegenwoordiging in Nederlandsch-Indië van de Afdeeling Handel te 's Gravenhage. Bij haar zijn de publicaties van laatstgenoemde afdeeling verkrijgbaar, terwijl belanghebbenden in Nederlandsch-Indië, die inlichtingen van de Afdeeling Handel te 's Gravenhage wenschen te ontvangen, zich daartoe tot de Afdeeling Nijverheid en Handel te Buitenzorg kunnen wenden

(Handelsberichten).

* * *

Aflevering 3 van deel 7 der tweede serie van de „Werken van het Genootschap ter bevordering van natuur-, genees- en heelkunde" te Amsterdam bevat o. a. de rede door Prof. LORENTZ over „nieuwe richtingen in de natuurkunde" gehouden op de jaarlijksche algemeene vergadering van 22 Oct. 1913.

Vraag en aanbod.

Ter overname aangeboden:

Zeitschrift für physikalische Chemie, deelen 30, 31 en 32 gebonden en deelen 37, 38 en 39 in afl.

Brieven (met ingesloten porto) aan de Redactie te zenden.

Correspondentie.

Gevraagd worden de adressen van koopers van Indisch sandelwortelhout (ter bereiding van sandelolie).