

# CHEMISCH WEEKBLAD

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

*Hoofredacteur:* Dr. W. P. JORISSEN, Leiden, Zoeterwoudsche Singel 18, telefoon 648  
(part. adres: Hooge Rijndijk 15, telefoon 1449, postrekening 3569).

*Redactie-Commissie:* Th. H. Bernsen, Dr. G. C. A. van Dorp, Dr. A. W. K. de Jong, Dr. R. T. A. Mees  
en S. Schwarz.

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

**INHOUD:** Mededeelingen van het Algemeen Bestuur der Nederlandsche Chemische Vereeniging. — Aangeboden en gevraagde betrekkingen. — Contributie 1932. — Ir. G. Elsen, Het Raman-effekt, III. — Prof. Dr. I. M. Kolthoff, De vorming en eigenschappen van neerslagen. Theorie der coprecipitatie. II. — Chemische Kringen. — Personalialia, enz. — Ter bespreking ontvangen boeken. — Correspondentie, enz. — Vragen aanbod.

## MEDEDEELINGEN VAN HET ALGEMEEN BESTUUR DER NEDERLANDSCHE CHEMISCHE VEREENIGING.

Te Bazel is in den ouderdom van 52 jaar overleden Dr. J. C. Hartogs, oud-directeur van de Nederlandsche Kunstzijde-fabriek te Arnhem en gedelegeerd commissaris der Algemeene Kunstzijde-Unie, lid der Nederl. Chemische Vereeniging.

### *Aangenomen als leden:*

J. van Riet, apotheker, assistent a/h Lab. voor Biochemie der Univ. van Amsterdam, Linnaeusstraat 215, Amsterdam (O.).  
Mej. Ir. L. Corbeau, Delft, Vlamingstraat 26b; techn. b/d Rijks-vezeldienst.

### *Aangenomen als buitengewone leden:*

D. J. Gerritsen, chem. cand., Amsterdam (Z.); Dintelstraat 1.  
L. C. Stoutjesdijk Pzn., cand. scheik. ing., Delft, Mijnbouwplein 6.  
G. J. A. Galestin, cand. scheik. ing., Wassenaar, Wittenburgerweg 12.

B. Boonstra, chem. cand., Haarlem, v. d. Vinnestraat 1.

### *Candidaat-lid:*

H. C. Cohen, Krommenie, Weverstraat 3, scheik. b. d. N. V. Néd. Linoleumfabr.;  
voorgesteld door Dr. P. C. v. d. Willigen te Krommenie en Dr. C. P. A. Kappelmeier te Amsterdam.

### *Candidaat-buitengewoon lid:*

E. D. Wertheim, pharm. cand., Utrecht, Frederik Hendrikstraat 37;  
voorgesteld door Dr. F. Th. van Voorst te Utrecht en J. S. N. Cramer, apotheker, te Amersfoort.

### *Adresveranderingen en -verbeteringen:*

C. Landweer Jr., Renens-Chavannes (Vaud, Zwitserland), Avenue de la Gare.

Dr. M. J. F. Haarsma, Barcelona (Spanje), Fontanella 18<sup>1</sup>.

Ir. C. L. M. Kerkhoven, Kampen, Koornmarkt, I—S.R.O.I.

Mej. Dr. A. E. Korvezee, 's Gravenhage, Anemoonstraat 121.

Ir. N. B. van Went, 's Gravenhage, Sijzenlaan 41, tel. 338796, postrek. 127544.

Ir. J. Voskuil, Utrecht, Catharijnesingel 81bis.

Prof. Dr. E. C. Jul. Mohr, Santpoort-Station, Vinkenbaan 13.

Dr. A. D. Maurenbrecher, Medan, S. O. K., van Linschotenlaan 3.

Dr. J. Buining, Schiedam, Bosboomlaan 3.

Ir. R. J. Bouricius, s. f. Kedaton Pleret, Djokjakarta, Java.

Dr. D. B. Spoelstra, Amersfoort, 't Zand 9.

Dr. L. H. Louwe Kooymans, Bilthoven, Paltzerweg 83.

\* \* \*

Den leden wordt verzocht adresveranderingen alleen op te geven aan den Secretaris-Penningmeester (tijdelijke adresveranderingen alleen aan den Uitgever van het Chemisch Weekblad).

## Aangeboden en gevraagde betrekkingen.

### Aangeboden betrekkingen:

Chef-chemicus gevraagd met langjarige ervaring op het gebied van viscose-kunstzijdebereiding. In aanmerking komen prima vaklieden, leeftijd ongeveer 35 jaar, in staat om het chemisch bedrijf eener moderne fabriek met energie en succes te leiden. Uitvoerige sollicitaties te richten aan N.V. Kunstzijdespinnerij NIJMA, Nijmegen.

De N.V. Lak- en Vernisfabriek „Premier” v/h Gebr. Verhey te Loosduinen vraagt per 1 Augustus a.s. een scheikundige, grondig op de hoogte van celluloselakken.

Voor het maken van buitenlandse reizen vragen wij een scheikundig ingenieur. Leeftijd 25 tot 35 jaar; goede kennis van moderne talen. Zie verder de adv. in No. 20.

Aan het Christelijk Lyceum te Zeist wordt voor den cursus 1932—'33 gevraagd een leeraar in de scheikunde voor ± 8 uur. Brieven (geen stukken) aan den Rector Dr. H. A. Weststrate te Zeist.

Aan de Middelbare Technische School voor Bouwkunde, Dongestraat 12, Amsterdam (Z.), wordt gevraagd tegen 1 Sept. a.s. een leeraar voor natuur- en scheikunde, voor 13 uur per week (Ir. Delft). Wijziging in het uren-aantal voorbehouden. Salaris volgens Rijksregeling. Sollicitaties met uitvoerige inlichtingen en afschriften van akten, diploma's en getuigschriften vóór 20 Mei a.s. te zenden aan den directeur, den Heer L. Koerts, Dongestraat 12.

Handelslaboratorium vraagt doctor in de scheikunde (mnl. of vrl.). Zie verder de advertentie in No. 19.

De N.V. Waterleiding-Maatschappij „Noord-West-Brabant” te Oudenbosch, roept sollicitanten op voor de betrekking van directeur. Aanvangsjaarwedde f 6500.— met 5 tweejaarlijksche verhoogingen van f 200.—, tot het maximum van f 7500.— is bereikt. Kindertoeslag 2½% per kind van het 3de kind af. Tot heden wordt geen pensioenbijdrage verhaald. Alleen zij, die technisch en administratief bij waterleidingbedrijven werkzaam zijn of geweest zijn en bewijzen kunnen leveren op waterleidinggebied groote ervaring te bezitten, komen voor eene benoeming in aanmerking. Sollicitaties schriftelijk in te dienen met volledige staat van dienst, aan den voorzitter van den Raad van Commissarissen der Maatschappij, A. J. W. M. Moons, Burgemeester van Raamsdonk te Raamsdonksveer, vóór 1 Juni a.s. Persoonlijke kennis-making niet dan na oproeping.

\* \* \*

## Contributie 1932.

De ondergeteekende verzoekt hen, die de contributie nog niet betaald hebben, dringend, zich de kleine moeite te getroosten, hem zoo spoedig mogelijk het verschuldigde bedrag te zenden. Zij besparen hem daardoor veel onnodig administratief werk en zichzelf de niet onbelangrijke inningskosten.

De contributie bedraagt voor leden in:  
Nederland f 15.—, met abonnement op het Recueil f 21.—;  
Ned.-O.- en W.-Indië f 16.—, met abonnement op het Recueil f 22.—;  
het buitenland f 18.—, met abonnement op het Recueil f 24.—.

Dr. G. J. VAN MEURS, Secretaris-penningm.,  
Burgem. de Raadsingel 23 f, Dordrecht,  
giro 7680, telef. (huis) 3867, (lab.) 5231.

535.375.5  
HET RAMAN-EFFEKT III.

door  
G. ELSEN.

§ 6. *Het Raman-effekt bij vaste stoffen (kristallen).*

Op het gebied der spektroskopie van ultrarode stralingen waren van de vaste stoffen vnl. de kristallen onderzocht en zelfs beter dan de vloeistoffen, zoodat hier het Raman-spektrum alleen een belangrijke aanwinst is geworden voor de studie van Born's roostertheorie <sup>1)</sup> der kristallen. Reeds waren als gevolg van zijn hypothesen verschillende reflexmaxima in het ultrarood uitvoerig onderzocht <sup>2)</sup> en de eigen frequenties van twee- of meeratomige kristallen berekend <sup>3)</sup> met behulp van bijv. de formule

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{f}{m}}$$

waarin  $m$  de massa is en  $f$  uit de onderstelling van de afstootende en aantrekkende vibratiekracht volgt (zie § 7).

beide fluoratomen. In het ultrarode spektrum, hetwelk in dit geval alleen uitkomst geeft, is dan ook een duidelijk maximum bij  $32.8 \mu$  bepaald. Geheel opgelost is dit merkwaardige negatieve effect echter niet, een mogelijke inactieve tweede trilling levert n.l. evenmin een Raman-effekt.

Diamant, kwarts en glas bezitten daarentegen weder een normaal Raman-spektrum, evenals het bekende dubbelbrekende kalkspaat. Amorf en gekristalliseerd kwarts vertoonen verschillend intensief verbrede lijnen, deze frequenties zijn evenmin verklaard als die welke waargenomen zijn in kroon- en flintglas <sup>5)</sup>.

Door Krishnamurti zijn het vorige jaar sterke Raman-lijnen in gekristalliseerde verbindingen, als  $\text{HgCl}_2$ ,  $\text{SbCl}_3$  en  $\text{BiCl}_3$  opgegeven en zwakkere in  $\text{AuCl}_3$ ,  $\text{CdCl}_2$  en  $\text{ZnCl}_2$  <sup>6)</sup>. De valentie speelt dus bij deze verschijnselen (zie tabel 1) een groote rol, zooals ook blijkt bij de bestudeering der frequenties van gekristalliseerde carbonaten, sulfaten en nitraten, welke verbindingen behalve de gewone roostertrillingen eveneens inwendige atoomtrillingen vertoonen, welke in het ultrarode spektrum te voorschijn treden.

Tabel 1. Raman- en ultrarode frequenties van ionengroepen <sup>7)</sup>.

	Ramanlijnen in $\mu$				Ultrarode lijnen in $\mu$				
$\text{LiNO}_3$ v.	9.19								
$\text{NaNO}_3$ v.	9.36		13.7		7.12	9.50	12.04	13.7	14.44
— o.	9.55		12.95						
$\text{HNO}_3$ o.	9.53	11.92	13.9	14.3	46	75	140	uitw. trill.	
$\text{NH}_4\text{NO}_3$ o.	9.52				7.39	9.7	12.13		
$\text{KNO}_3$ v.	9.53								
$\text{AgNO}_3$ v.	9.57								
$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ v.	9.38								
$\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ v.	9.47								
$\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ v.	9.56								
$\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$	9.57								
$\text{K}_2\text{SO}_4$ o.	10.11				10.6	19.5			
$\text{NaClO}_3$ o.	10.71	16.38	20.85		10.6	16	25		
$\text{NaBrO}_3$ o.	12.35		27.2		12.2	23	36		
$\text{HJO}_3$ o.	12.5		30.4		12.8	27			

v = vast. o = oplossing.

De eenvoudigste reguliere twee-atomige kristallen vertoonen bij bestraling met een primairen lichtbundel geen Raman-spektrum, hoewel de atomen op het kristalrooster zelfs bij gewone temperatuur in thermisch hoog aangeslagen toestand zijn. Het steenzout, sylvien, natriumchloride, vloeispaat, barium- en thoriumchloride verstrooiden den lichtbundel zonder eenige frequentieverandering, alleen is voor korten tijd door Fermi en Rasetti <sup>4)</sup> met een zeer lichtsterke methode bij steenzout een van het normale afwijkend effect gekonstateerd. Er trad n.l. door de drie samenvallende frequenties met golfgetal nul, welke trillingen symmetrisch zijn in het reguliere stelsel, doordat elk atoom symmetrisch omgeven is door 6 atomen van de andere soort, in plaats van de gewone Raman-lijnen een zwak kontinu spektrum op van de tweede orde.

Drie-atomige kristallen zijn echter niet symmetrisch omringd; toch vertoont bijv. vloeispaat geen spektrum: waarschijnlijk trilt hier het calciumatoom in een richting loodrecht op de trillingsrichting der

Uit tabel 1 blijkt duidelijk, dat de ionen van deze zouten in opgelosten toestand ongeveer dezelfde atoomtrillingen vertoonen als in den vasten toestand.

Zooals reeds vermeld is, geeft het ultrarode spektrum den doorslag voor de berekening der grondfrequenties der kringvormige ionen in kristallen. In het algemeen bezit de groep  $\text{XO}_3$  dus overeenkomstige grondtrillingen, bijv. in Na-nitraten en carbonaten enz., evenwel is het gedrag in gepolariseerd licht geheel verschillend. Door Schaefer en Schubert <sup>8)</sup> is als dichroïsme-verschijnsel (Cotton-effekt) o.a. waargenomen, dat het ultrarode maximum voor éénessig natronsalpeter bij  $7.5$  en  $12 \mu$  zoowel voor den gewonen als voor den buitengewonen straal geldt, terwijl in cerussiet,  $\text{PbCO}_3$ , deze frequenties tot verschillende stralen behooren. De meest sprekende voorbeelden zijn in tabel 2 vereenigd.

In het calciet treedt bij de hoogere golflengten

<sup>5)</sup> C. Ramaswamy, Nature 125, 704 (1930); E. Gross en M. Romanova, Z. Physik 55, 744 (1929); A. Hollaender en J. W. Williams, Phys. Rev. 34, 380 (1929).

<sup>6)</sup> P. Krishnamurti, Nature 125, 892 (1930); Trans. Faraday Soc. 26, 574 (1930).

<sup>7)</sup> W. Gerlach, Ann. Physik (5) 5, 196 (1930); Nature 125, 819 (1930).

<sup>8)</sup> Cl. Schaefer en M. Schubert, Z. tech. Physik 3, 201 (1922).

<sup>1)</sup> M. Born, Atomtheorie des festen Zustands, 1923.

<sup>2)</sup> Cl. Schaefer en F. Matossi, Das ultrarote Spektrum, Berlin, 1930, 285—378.

<sup>3)</sup> L. G. Carpentier en L. G. Stoodley, Phil. Mag. (7) 5, 823 (1931).

<sup>4)</sup> E. Fermi en F. Rasetti, Z. Physik 71, 689 (1931).

mogelijkerwijs een verschuiving op tusschen de ultrarode en Raman-frequenties<sup>9)</sup>. Zooals uit het tabelletje blijkt, treedt vaak verdubbeling van de grondtrilling van 7  $\mu$  tot 14  $\mu$  enz. op als combinatie-trilling. Bij de genoemde frequenties kan men onderscheiden: twee enkelvoudige eigen frequenties met moment // X-as en twee met moment // Y-as voor den gewonen straal. De trilling van 11  $\mu$  is van den buitengewonen straal en verschijnt als enkelvoudige eigen frequentie met het moment // Z-as en de koolstoftrilling loodrecht op het trillingsvlak der drie zuurstofatomen. Daar deze trillingen afkomstig zijn van atomen in onsymmetrische krachtvelden, zijn de met de ultrarode frequenties overeenkomende (interfereerende) Raman-lijnen zwakker of ontbreken zelfs<sup>10)</sup>.

Tabel 3. Kalkspaat en kwarts.

Kalkspaat		Kwarts	
Raman-lijnen	Ultrarood	Raman-lijnen	Ultrarood
— $\mu$	94 $\mu$	17.1 $\mu$	— $\mu$
65	55	15.8	—
35.5	30	14.4	—
14	28	—	12.87
9.1	11.38	12.5	12.52
6.96	6.98	9.3	9.20
5.74	—	—	9.05
		—	8.90
		8.6	8.70
		8.2	8.50

De inaktieve frequentie van de drie zuurstofatomen naar het middelpunt van den driehoek met het koolstofatoom in rust is de inaktieve trilling bij 9.1  $\mu$ .

Tabel 2. Tweeassige carbonaten. (Ultrarood).

	Golflengten in $\mu$				Brekingsindices (voor Na-licht)				
	b		c	a	c'		a	b	c
Aragoniet CaCO <sub>3</sub>	6.46	6.70	6.65	11.55	14.17	14.06	1.530	1.682	1.686
Cerussiet PbCO <sub>3</sub>	7.04		7.28	12.00	—	—	1.804	2.076	2.078
Witheriet BaCO <sub>3</sub>	6.85		—	11.61	14.48		1.529	1.676	1.677

In kwarts was reeds door Merrit<sup>10)</sup> vastgesteld, dat de gewone en buitengewone straal verschillend geabsorbeerd werden. Het eerste maximum is bij 8.5  $\mu$  en 8.90, 9.05 en 9.20  $\mu$ ; de buitengewone straal bezit nog een maximum bij 8.70  $\mu$  en 12.87  $\mu$ , de gewone bij 12.52 en 14.55  $\mu$ . Voor de Raman-lijnen zie tabel 8.

De polarisatie der Ramanstraling in kristallen is uitvoerig besproken door Matossi en Mandelstam, Landsberg en Leontowitsch<sup>11)</sup>.

De sulfaten bezitten ongeveer dezelfde Raman-lijnen als het zwavelzuur zelf; eenige lijnen komen juist tusschen twee andere in, zooals uit tabel 4 duidelijk blijkt.

Tabel 4. Raman-lijnen van sulfaten en zwavelzuur in cm<sup>-1</sup>.

CaSO <sub>4</sub> · 2 H <sub>2</sub> O	414.2	492.9	620	670.4	1008.4	1135.5
BaSO <sub>4</sub>	452	622	984	1148		
(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> -opl.	451	620	980.3	1113		
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 100 %	414	564	740	911	1043	1170
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 10 %	432	598	893	978	1046	1191

enz.

De invloed van het kristalwater is zoodanig, dat door het water het deformatievermogen der kationen

<sup>9)</sup> Cl. Schaefer, F. Matossi en H. Aberhold, Z. Physik 65, 289, 319 (1930).

<sup>10)</sup> E. Merrit, Ann. Physik (Wied.) 55, 49 (1895).

<sup>11)</sup> Cl. Schaefer en F. Matossi, Das ultrarote Spektrum, Berlin, 1930, 358 e. v.; H. H. Nielsen, Phys. Rev. 32, 773 (1928); H. Kornfeld, Z. Physik 26, 205 (1924); L. Mandelstam, G. Landsberg en M. Leontowitsch, Ibid. 60, 334 (1930); 61, 548 (1930) en F. Matossi, Ibid. 64, 24 (1930).

bij kleinere ionenafstanden en ordegetal weer te niet gedaan wordt, zooals de volgende tabel 5 ons laat zien<sup>7)</sup>:

Tabel 5. Invloed van het kristalwater (cm<sup>-1</sup>).

KNO <sub>3</sub>	1048.4 cm <sup>-1</sup>	Sr(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> · 0 aq	1054.4 cm <sup>-1</sup>
Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	1064.3	4 aq	1053.5
NaNO <sub>3</sub> -opl. (1/2 mol)	1045	6 aq	1052.9
KNO <sub>3</sub> -NaNO <sub>3</sub> gesmolten.	1042	9 aq	1044.4

Uit de eerste waarnemingen over den invloed van kristalwater op de trillingen der ionen op het rooster blijkt merkwaardigerwijs, dat bij strontiumnitraat pas bij de invoering der laatste drie molekulen water een meer belangrijke verandering in de Raman-frequentie optreedt. Waarschijnlijk rangschikken zich de eerste zes molekulen om het strontiumatoom, zoodat dan nog steeds het nitraation zonder deformatie kan trillen tegen het strontiumatoom. De laatste drie schijnen het rooster zoo vol te maken, dat het nitraation gehydrateerd wordt en van deze trilling door de veranderde massa de frequentie overeenkomstig daalt.

Onlangs is door van Arkel en Fritzius<sup>12)</sup> het ultrarode spektrum van hydraten nagegaan; bij ongeveer 1—2  $\mu$  werden merkwaardige resultaten over binding en niet-binding van water verkregen.

Van de XO<sub>4</sub>-groep bezitten natriumsulfaat, -selenaat en -telluraat sterk wisselende Raman-lijnen, evenals natriumchromaat, -molybdaat en -wolframaat in oplossing. Met toenemend molekulairgewicht neemt de trillingsfrequentie wetmatig af<sup>13)</sup>, even-

als in de tri- en tetrahaloogverbindingen. (Voor zwavelverbindingen verg. de onderzoeken van Meyer).

Het is merkwaardig dat aluminium, onderzocht in de omgeving der optredende Röntgenstralen, geen aanwijzing geeft voor een Raman-effekt, slechts de klassieke en de Comptonstraling (zie § 1) zijn door Kast<sup>14)</sup> gevonden. Daarentegen heeft Davis naast de genoemde Comptonstraling en de lijn van dezelfde frequentie andere stralen waargenomen bij koolstof en beryllium, welke als Raman-lijnen kunnen worden aangestipt en veroorzaakt worden door een zuiver elektroneneffect. Er moet dan volgens Carrelli<sup>15)</sup> een niet door een elektron ingenomen energietrap aanwezig zijn en dus „semi-optische” lijnen of absorptielijnen bij stoffen met een laag atoomnummer optreden. Mogelijkerwijs is deze straling ook een combinatieverstrooiing aan vrije atomen.

Door B. B. Ray<sup>16)</sup> is waargenomen, dat de K  $\alpha$ -straling van koper, passeerend door koolstof, zuurstof en stikstof, een frequentieverlaging ondergaat van resp. 20.1, 27.6 en 37.7 (v/R), terwijl

<sup>12)</sup> A. E. v. Arkel en C. P. Fritzius, Rec. trav. chim. 50, 1035 (1931).

<sup>13)</sup> H. Nisi, Japan J. Physik 5, 119 (1929); J. Meyer, Z. anorg. allgem. Chem. 203, 146 (1931).

<sup>14)</sup> W. Kast, Z. Physik 58, 519 (1929).

<sup>15)</sup> A. Carrelli, Nature 125, 201 (1930); Z. Physik 61, 632 (1930); B. Davis, Phys. Rev. 33, 338, 871 (1929); 34, 1 (1929).

<sup>16)</sup> B. B. Ray, Nature 125, 856 (1930).

$v/R$  voor C, O en N resp. is: 20.4, 28.7 en 38.3 eenh. ( $R =$  Rydberg-konstante). Volgens hem heeft er een uitwisseling plaats van energie tusschen een lichtquant en een *gebonden elektron*. Het eerste verliest een deel van zijn energie en het tweede wint een overeenkomstig moment bij den overgang naar een nieuw niveau.

Evenmin als door Ray zijn door Coster, Ehrenberg en Kast<sup>17)</sup> lijnen waargenomen in een andere richting dan de voortplantingsrichting van den straal.

In het algemeen werden steeds groote kristallen gebruikt bij de identifikatie van het Raman-spektrum; thans zijn door Menzies<sup>18)</sup> en onafhankelijk van hem door Bär, poedervormige kristallen gebruikt, waarbij dus het licht herhaaldelijk gereflekted wordt aan de kristaloppervlakken. Er traden bij poedervormig kaliumnitraat volgens Menzies naast de gewone kwiklijnen twee nieuwe op bij 23651 en 21885  $\text{cm}^{-1}$  (Hg: 24704 en 22937  $\text{cm}^{-1}$ ), welke frequenties dus zijn 1053 en 1052  $\text{cm}^{-1}$ , overeenkomende met de resultaten van anderen. Kaliumbromide vertoonde in het geheel geen spektrum in deze streek, zooals ook te verwachten was. R. Bär onderzocht op dezelfde wijze het vaste naftaline, hetwelk dezelfde lijnen vertoonde als de vloeibare of opgeloste stof. De nitrietlijn van poedervormig natriumnitriet bleek bij 1333  $\text{cm}^{-1}$  te liggen; vast koolzuur vertoont geen Raman-spektrum.

Moelijkheden bij deze methode door te groote lichtsterkte kunnen volgens Krishnamurti<sup>19)</sup> voorkomen worden door een kwikboog van lagere temperatuur te gebruiken en het licht af te schermen met een didydimoplossing. Bij benzophenon treedt merkwaardigerwijs een verandering in frequentie op bij overgang van vasten in vloeibaren toestand: de ketonlijn van 1650  $\text{cm}^{-1}$  in vasten toestand gaat bij verandering in vloeibare phase over in 1657  $\text{cm}^{-1}$ .

De intensiteit der Raman-lijnen wordt volgens Mandelstamm, Landsberg en Leontowitsch bepaald door de componenten van den diëlektricitetsensor  $G_{11}$ ,  $G_{22}$  en  $G_{33}$ <sup>10)</sup>.

Een lijn van zeer hooge frequentie (7000  $\text{cm}^{-1}$ ), door Rasseti in fluoriet en calciet gevonden, wordt door Tomashek<sup>20)</sup> aan fosforescentie van *zeldzame aarden* toegeschreven.

De nog niet besproken berekeningen worden met een overzicht van het elektron-emissie-proces in de volgende § 7 behandeld.

### § 7. Berekeningen over Raman-frequenties.

Wij kunnen de berekeningen over de Raman-lijnen verdeelen over twee afdelingen: 1e. de berekening der atoomtoestanden en -niveaus; 2e. van de vibratiekrachten tusschen de atomen.

#### 1e. Raman-frequenties en energieniveaus.

In § 3 hebben wij reeds kunnen konstateeren, dat de bij de Raman-lijnen optredende energieniveaus door de oscillatiequantengetallen  $n = 0, 1, 2$  enz. en de rotatiequantengetallen  $m = -2, -1, 0, 1, 2$ ,

<sup>17)</sup> D. Coster, Nature 123, 642 (1929); W. Ehrenberg, Z. Physik 53, 234 (1929).

<sup>18)</sup> A. C. Menzies, Nature 124, 511 (1929); R. Bär, Ibid. 124, 692 (1929).

<sup>19)</sup> P. Krishnamurti, Ibid. 125, 856 (1930). (Zie ook Thesis).

<sup>20)</sup> R. Tomashek, Ibid. 128, 495 (1931).

3, 4, 5 enz. voorgesteld kunnen worden \*). Volgens de nieuwe theorie zijn de frequenties der Raman-lijnen gelijk aan:

$$\Delta\nu = \frac{h}{8\pi^2 J} (4m + 6).$$

Met deze formule zijn de waargenomen lijnen in gassen als waterstof en stikstof theoretisch berekend. Door Manneback<sup>21)</sup> zijn thans tevens de intensiteiten vastgesteld bij waterstof van de volgende rotatielijnen: 0  $\rightarrow$  1, 1  $\rightarrow$  3, 2  $\rightarrow$  4, 3  $\rightarrow$  5, welke intensiteiten zich theoretisch moeten verhouden als 1 : 2.8 : 0.35 : 0.19. De waargenomen waarden wijken praktisch niet af: 1 : 3 : 0.4 : 0.2.

Belangrijk is nu, dat de gewone atmosferische druk van merkbaaren invloed is op de rotatielijnen. Om dit goed te begrijpen, is het noodzakelijk, dat wij een duidelijk beeld voor ons hebben van het mechanisme der uitwisseling van lichtpunten en atoomrotatiequanten. Onlangs is dan ook door Raman zelf<sup>22)</sup> de hypothese opgesteld, dat een lichtphoton<sup>23)</sup> een *draai-impuls* kan bezitten, welke met de ons thans ten dienste staande hulpmiddelen experimenteel aangetoond zou kunnen worden en thans ook inderdaad waarschijnlijk bewezen is. Het is n.l. bekend, dat de energie-uitwisselingen tusschen molekulen en lichtquanten tengevolge hebben, dat het molekuul spin-energie kan verliezen of winnen. Deze verandering in hoekmoment kan alleen begrepen worden, indien tegelijkertijd wordt aangenomen, dat er een gelijke of tegengestelde korrespondeerende verandering van spinmoment aanwezig is in het lichtquant. Bij deze theorie verlaten wij dus de klassieke golftheorie van Huygens, met trillingen in één vlak. Deze nieuwe hypothese is uitgewerkt door Dirac<sup>23a)</sup> die de grootte

van het hoekmoment gelijk stelt aan  $+\frac{h}{2\pi}$  of  $-\frac{h}{2\pi}$ , waardoor de selektieregel  $\Delta m = 0$  of  $\pm 2$  verklaard wordt. (Zie verder.) Denken wij nu in gedachten een photon, hetwelk circulair gepolariseerd is en een Raman-frequentie levert door energie-uitwisseling met een molekuul, waarvan de as van de spin in richting overeenstemt met de as van de circulaire polarisatie. Mechanisch kunnen wij ons dit het eenvoudigst voorstellen door een draaienden tol in gedachte te nemen, waartegen een zweep in draaiende beweging deze sneller of langzamer doet draaien. Indien de spin (tol-draai-beweging) van het molekuul hierdoor niet veranderd wordt, behoudt het uitgestuurde photon hetzelfde hoekmoment; verandert echter aan den anderen kant het molekuul met twee hoekmoment-eenheden, dan zal er een Raman-

\*) Zie voor bijzonderheden bijv. A. Sommerfeld, Atombau und Spektrallinien, 7 Kap. Die Bandenspektren en P. Ehrenfest, Verh. deut. physik. Ges. 15, 451 (1913).

<sup>21)</sup> C. Manneback, Z. Physik 62, 224 (1930). Vgl. voor rotatie overgangen in het algemeen, vooral: Kohlrusch, Der Smekal-Raman-Effekt, Fig. 84, § 72.

<sup>22)</sup> C. V. Raman en S. Bhagavantam, Nature 128, 114, 576 (1931).

<sup>23)</sup> Een lichtphoton bezit naast een bepaalde energie, afhankelijk van de frequentie, een moment, ontstaan door den polarisatietoestand. Vergl. bijv. hiervoor P. A. M. Dirac, Principles of Quantum-mechanics, Oxford, Chapt. I.

<sup>23a)</sup> P. A. M. Dirac, Proc. Roy. Soc. London (A) 113, 621 (1927); vgl. voor toepassing van de theorie van Dirac op Raman-straling vooral: E. Amaldi en E. Segré, Atti acad. Lincei (6) 9, 407, 876; B. Rossi, Ibid. 319 (1929); I. Waller, Z. Physik 61, 837 (1930).

frequentie optreden met veranderde frequentie en tegelijkertijd de rechtsdraaiende circulaire polarisatie omgezet zijn in een linksdraaiende. Het dan waargenomen licht is dus verkeerd circulair gepolariseerd.

Doordat hier drie energieniveaus in het spel zijn, verandert het hoekmoment eveneens met twee eenheden, in tegenstellingen met de gewone rotaties tusschen twee niveaus, waarvoor de selectieregel geldt:  $\Delta m = 0$  of  $\pm 1$ . (Vgl. I, Inl.). De polarisatie verandert dus bij den overgang van het molekuul naar het hoogste *tusschenniveau* met één eenheid, bij het terugvallen op een ander, lager verandert de draaiimpuls opnieuw met één eenheid (dus twee maal), zoodat het licht van rechts nu links circulair gepolariseerd is.

In het gewone geval, waarbij de molekulen willekeurig georiënteerd zijn, wordt het photon verstrooid in een willekeurige richting, niet meer juist gelijk of tegengesteld aan het primaire lichtphoton. Hierbij kan dan behalve omkeering van teeken, ook een depolarisatie van den lichtstraal plaats vinden. Overeenkomstige verschijnselen hebben plaats, wanneer bij deze uitwisseling, naast een verandering in spinmoment door een reactiestoot, tevens een vibratieverandering optreedt.

Deze uiteenzetting is vanzelfsprekend niet onveranderd geldig voor kristallen, waarbij wij eenvoudigheidshalve kringvormige ionen aanwezig hebben ondersteld (§ 7).

De beschouwde moleculaire rotatie in gasvormigen toestand kan nu beïnvloed worden door de onderlinge kinetische botsingen der molekulen en deze invloed kan zeer groot worden, indien het aantal botsingen dat van de moleculaire *rotatie* nadert. Dit vraagstuk wordt door Bhagavantam<sup>24</sup>) besproken. Uit de kinetische gastheorie volgt, dat de hoofdfrequentie der botsingen van een molekuul bepaald wordt door de verhouding  $P/\mu$  van den gasdruk en de viscositeit. Wanneer nu genoemde verhouding gelijk wordt genomen aan de frequentie der rotatie van het molekuul in den één-quantum-toestand (één rotatie-vrijheidsgraad), dan kennen wij den druk, bij welken de quantiseering der rotaties ophoudt. Deze druk is door hem voor verschillende gassen bij 30° C. berekend en bedraagt voor waterstof 450 atm.; methaan 48; stikstof 29; zuurstof 25; acetyleen 10; kooldioxyde 5; chloorwaterstof 128; ammoniak 83 en stikstofoxyde 25 atm. Onderzoekingen op dit gebied worden thans meer verricht: volgens Houston en Lewis<sup>25</sup>) verandert de structuur der fijne rotatielijnen van zuurstof en stikstof bij 20 atm. druk (zie fig. in I) bij vermeerdering der druk tot 30 atm. in een band, koolzuur vertoont de rotatielijnen slechts beneden 5 atm., er boven een band.

Wat betreft *elektronen-niveaus* heeft reeds Reimann<sup>26</sup>) de opmerking gemaakt, dat in benzoldamp de gevonden 51 fluorescentielijnen gerangschikt kun-

nen worden in series met de algemeene vergelijking:

$$\nu_s = \nu_0 + n'a - n''_1b_1 - n''_2b_2 - n''_3b_3 - n''_4b_4.$$

$n'$  en  $n''$  — vibratiequantengetallen van aangeslagen en normale niveau;  $a$ ,  $b_1$ ,  $b_2$  en  $b_4$  zijn corresponderende frequenties.

(Het absorptie- en luminescentiespektrum van benzol is onlangs zeer uitvoerig bij  $-180^\circ$  en  $-259^\circ$  door Kronenberger onderzocht). Deze waarde van  $a$  bedraagt  $921 \text{ cm}^{-1}$ , de  $b$ -niveaus met de Raman-frequenties tusschen haken zijn volgens Shäpiro:

$$b_1 = 998 (991) \text{ cm}^{-1}, b_2 = 600 (605) \text{ cm}^{-1}, \\ b_3 = 855 (853) \text{ cm}^{-1}, b_4 = 1180 (1176) \text{ cm}^{-1}.$$

In dit geval kunnen we dus de door ons aangenomen *gekombineerde trillingen der rotaties als elektronenrotaties beschouwen*, hetgeen echter voor het verschijnsel op zich zelf beschouwd dezelfde resultaten levert.

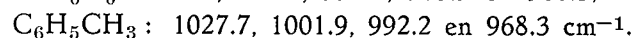
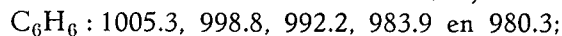
Tenslotte zijn eveneens uit *ultraviolette* frequentiebandenlijnen van een benzolderivaat (chloorbenzol) door Langseth<sup>27</sup>) de overeenkomstige Raman-frequenties theoretisch berekend, uitgaande van den band  $\nu_0 = 37052.9 \text{ cm}^{-1}$  (in totaal zijn door hem 350 *ultraviolette lijnen gemeten* tusschen 2780 en 2250 Å).

Tabel 6. Chloorbenzol (Raman- en ultraviolette frequenties).

Ultraviolet	Raman	Ultraviolet	Raman (in $\text{cm}^{-1}$ )
201.9	196	1004.8	1005
242.1	242	1024.6	1025
418.9	420	1087.1	1088
618.6	618	1157.2	1162
622.9	618	1585.0	1583
707.9	706	3063.3	3064
822.7	823		

Zijn waarnemingen zijn in tabel 6 vereenigd. Inderdaad blijkt duidelijk, dat vele frequentie-verschillen, voorkomend in het ultraviolette absorptiespektrum, overeenstemmen met reeds gevonden Raman-lijnen.

Raman-lijnen van benzol en toluol zijn thans op *fijn-structuur* onderzocht door Howlet, bijv.



We zullen thans van de verschillende niveaus afstappen.

## 2e. Vibratiekrachten tusschen atomen en elektronen.

De berekeningen der werkzame vibratiekrachten in het molekuul zijn voor het grootste deel door Dadiou en Kohlrausch<sup>28</sup>) gegeven, waarbij door hen aangenomen werd, dat twee onderling verschillende massa's  $m_1$  en  $m_2$  zoodanig kunnen vibreeren, dat beide massa's zich om een evenwichtstoestand  $r_0$  bewegen in heen en weer gaande richting. Is deze afstand met  $x$  verminderd ( $r - r_0 = -x$ ), dan komen de deeltjes in het veld, waar de resulterende aantrekkende en afstootende kracht niet meer in evenwicht met elkaar zijn — zooals de toestand op den afstand  $r_0$  is — maar waar ze afstootend werken. Omgekeerd, bij vermeerdering van den afstand tusschen de massadeelen met  $r - r_0 = +x$ , komen zij

<sup>24</sup>) S. Bhagavantam, Nature 128, 188 (1931). Zie voor deze onderwerpen ook *ibid.* 128, 795, 870 (1931); J. Cabannes, J. phys. radium (7) 2, 381 (1931).

<sup>25</sup>) R. A. Houston en G. N. Lewis, Proc. Nat. Acad. Sci. 17, 229 (1931).

<sup>26</sup>) A. Reimann, Ann. Physik 80, 43 (1926); J. Marsh, J. Chem. Soc. 123, 3319 (1923); V. Henri, Structure des molécules, 1925, 110; C. V. Shapiro, Nature 124, 372 (1929) en J. A. Black, *ibid.* 125, 274 (1930); A. Kronenberger, Z. Physik 63, 494—532 (1931).

<sup>27</sup>) A. Langseth, Nature 124, 92 (1929); L. E. Howlet, Nature 128, 796 (1931).

<sup>28</sup>) A. Dadiou en K. W. F. Kohlrausch, Sitzb. Akad. Wiss. Wien II A, 138, 419, 617 (1929); Ber. 1930, 270.

in het veld van de aantrekkende kracht der resulterende aantrekkende en afstootende velden. Daar de molekulen door de valentiekrachten onderling verbonden blijven, moet de afstootende kracht met den afstand  $r$  sneller afnemen dan de aantrekkende. Valt de richting van de  $r$ -as samen met de trillingsamplitude, dan is de kracht evenredig met de beide massa's en met den afstand  $x$  der vibratie zelf. Nu is massa  $\times$  versnelling gelijk aan de kracht, werkzaam op beide massa-deelen  $m_1$  en  $m_2$ , zoodat:

$$(m_1 + m_2) \frac{d^2x}{dt^2} = -fm_1m_2x$$

is. Deze differentiaalvergelijking is op te lossen met de onderstelling:  $x = a \cdot e^{2\pi i \nu_0 t}$  waarin  $\nu_0$  de eigen frequentie en  $i = \sqrt{-1}$ .

Ingevuld levert dit n.l.:

$$\frac{d^2x}{dt^2} = -f \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} a \cdot e^{2\pi i \nu_0 t}$$

dus:

$$-x = f \frac{m_1 m_2 a}{m_1 + m_2} \iint e^{2\pi i \nu_0 t} dt$$

$$a \cdot e^{2\pi i \nu_0 t} = f \frac{m_1 m_2 a}{m_1 + m_2} e^{2\pi i \nu_0 t} \frac{2}{4\pi \nu_0^2}, \text{ dus}$$

$$\nu_0 = \frac{1}{2\pi} \sqrt{f \left( \frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2} \right)}.$$

Stellen wij  $\frac{1}{\mu} = \frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2}$ , dan vereenvoudigt zich de vergelijking der eigen frequentie tot

$$\nu_0 = \frac{1}{2\mu} \sqrt{\frac{f}{\mu}}.$$

Beschouwen wij thans de uitwerking van een lichtgolfbeweging op een vibreerend elektron. Op het elektron werkt dan — behalve het magnetisch veld  $B$  — het veranderlijke veld  $E \cdot e^{2\pi i \nu_0 t}$ , waarin  $E$  de elektrische lichtvektor is. Geven wij de massa van het elektron met  $m_e$  aan en de lading met  $e_e$ , dan wordt de vergelijking: massa maal versnelling is gelijk aan de som der werkzame krachten:

$$m_e \frac{d^2x}{dt^2} = -f \cdot x + e_e \cdot E_0 \cdot e^{2\pi i \nu_0 t}.$$

Evenals de vorige differentiaalvergelijking opgelost komen we tot:

$$-m_e a 4\pi^2 \nu^2 = -fa + e_e E_0$$

en met de invoering van de eigen frequentie

$$\nu_0 = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{f}{m_e}}$$

wordt dit:

$$4\pi^2 a m_e (\nu_0^2 - \nu^2) = e_e E_0$$

Het door de trilling van het elektron gevormde elektrische moment bedraagt  $p = e_e x$ , dus

$$p = e_e a e^{2\pi i \nu_0 t} = \frac{e_e^2 E_0 e^{2\pi i \nu_0 t}}{4\pi^2 m_e (\nu_0^2 - \nu^2)}.$$

Uit deze vergelijking is gemakkelijk af te leiden de klassieke dispersieformule voor den brekingsindex  $n$ :

$$n^2 - 1 = \sum_k \frac{N_k e_k^2}{\pi m_k (\nu_k^2 - \nu^2)}.$$

Door Dadiou en Kohlrausch is de waarde van den faktor  $f$  voor de atoomvibraties afgeleid in de veronderstelling, dat deze evenredig is met den splitsingsarbeid, dus de verbrandingswarmte  $A$  in kcal/mol. De aromatische frequentie C—H met  $\nu = 3050 \text{ cm}^{-1}$  bijv. bezit een verbrandingswarmte van 101 kcal/mol, terwijl  $1/\mu = 1 + 1/12 = 1.0833$  bedraagt; met de formule  $\nu' = k \sqrt{\frac{A}{\mu}}$  volgt voor  $k = 291.5$ .

Berekenen we hieruit de frequentie voor de alifatische C—H trilling met  $A = 92$ , dan bedraagt deze theoretisch  $2910 \text{ cm}^{-1}$ , terwijl het experimenteel gemiddelde  $2920 \text{ cm}^{-1}$  bedraagt. Doordat de  $A$ 's, dus de splitsingsarbeiden, onderling weinig van elkaar verschillen, bevinden zich gewoonlijk geen Ramanfrequenties tusschen  $1800$  en  $2800 \text{ cm}^{-1}$ , daar voor C—H, O—H en N—H  $1/\mu = 1.08$  tot  $1.06$  bedraagt en voor C—C reeds  $0.167$ .

Bij een systeem van drie atoommassa's naast elkaar, bijv.  $C_2H_5 \cdot O \cdot H$  met de krachten  $f \cdot x$  en  $f' \cdot x$ , zijn er twee frequenties mogelijk \*), met de vergelijkingen:

$$\nu_{0,02}^2 = \frac{1}{4\pi^2} \cdot \frac{1}{2} \left[ \left( \frac{f}{\mu} + \frac{f'}{\mu'} \right) \pm \sqrt{\left( \frac{f}{\mu} + \frac{f'}{\mu'} \right)^2 - 4 \frac{f'}{\mu'} \cdot \frac{f}{\mu''}} \right].$$

hierin bedraagt:

$$\frac{1}{\mu} = \frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2}; \quad \frac{1}{\mu'} = \frac{1}{m_2} + \frac{1}{m_3}; \quad \frac{1}{\mu''} = \frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_1 + m_2}.$$

Kan, zooals bij phenol of propyleen,  $f/\mu$  verwaarloosd worden tegenover  $f'/\mu$ , dan gaat deze vergelijking, welke dus ook geldig is voor twee massa's  $m_2$  en  $m_3$ , onderling verbonden met een veer; over in:

$$\nu_{01,02}^2 = \frac{1}{4\pi^2} \cdot \frac{1}{2} \frac{f'}{\mu'} \left[ 1 \pm \left( 1 - 2 \frac{f/f'}{\mu''/\mu'} \right) \right] \text{ of:}$$

$$\nu_{01}^2 = \frac{1}{4\pi^2} \frac{f'}{\mu'}, \quad \nu_{02}^2 = \frac{1}{4\pi^2} \frac{f}{\mu''}.$$

Is er een veer aanwezig tusschen  $m_1$  en  $m_2$ , dan wordt  $\nu_{02}^2 = 0$ . De hier optredende trillingen zijn z.g. *inwendige trillingen*; de eerste frequentie  $\nu_{01}$  heeft n.l. steeds dezelfde waarde, indien maar  $m_2$  en  $m_3$  met de tusschenwerkende kracht  $f'x$  aanwezig is. Dit zijn bijv. de door ons reeds genoemde frequenties, behorende tot de groepeerings: C—H, C:O, C:C, O—H, C:N enz. Naast deze inwendige trilling is ook een *uitwendige* aanwezig, welke door ons met  $\nu_{02}$  is aangegeven, en dus de trilling is van de genoemde groep tegen de rest van het molekuul.

Een voorbeeld van een uitwendige trilling is benzylalkohol met de trilling van de O—H groep tegen de rest  $C_6H_5CH_2$ . Met  $A = 94 \text{ cal/mol}$  en  $\frac{1}{\mu} = \frac{1}{17} + \frac{1}{91} = 0.0698$  volgt voor deze frequentie

\*) Zie bijv. A. Sommerfeld, Atombau und Spektrallinien, II, 199.

\*) Zie voor de afleiding der formule bijv. A. Föppl, Vorlesungen über technische Mechanik, IV en Cl. Schaefer, Einführung in die theoretische Physik, I.

theoretisch

$$\nu = 291.5 \sqrt{94.0,0698} = 747 \text{ cm}^{-1}.$$

Experimenteel is bepaald de lijn  $\nu = 794 \text{ cm}^{-1}$ . Dimethylaniline met de  $\text{CH}_3$ -trilling tegen de rest van het molecuul moet theoretisch een Raman-lijn bij  $614 \text{ cm}^{-1}$  vertoonen. De gevonden waarde is hoger, nl.  $740 \text{ cm}^{-1}$ . Waarschijnlijk treden hier ook parastatische invloeden op met *rotaties*. Bij dimethylaniline zou dan bij optelling van dezen invloed theoretisch de lijn:  $614 + 2.72 - 18 = 740$  volgen, hetgeen juist de goede waarde is. Bij benzylalkohol is dan misschien een ortho-konfiguratie-trilling A bij  $1196 \text{ cm}^{-1}$  (zie § 5, 2), welke ook waarschijnlijk is.

Van de meer eenvoudige verbindingen zijn in het algemeen de grondfrequenties berekend, zoo bezit acetyleen volgens Mecke<sup>29)</sup> 5 eigen frequenties, waarvan  $\nu_1$  en  $\nu_3$  alleen in het Ramanspektrum ( $1960$  en  $3320 \text{ cm}^{-1}$ ). Door Trumpy<sup>30)</sup> zijn de grondfrequenties der halogeenvbindingen van het type  $\text{XY}_4$  weergegeven. Zijn nl. de relatieve verschuivingen der uitwendige chlooratomen tegenover elkaar  $x_1, x_2, \dots, x_6$  en tegen het centrale atoom  $r_1, r_2, r_3$  en  $r_4$ , dan geldt, indien de onderstelling, dat het krachtveld om elk atoom een centrale structuur bezit, juist is, voor de potentieele energie W:

$$W = \sum_1^6 W_1(x_i) + \sum_1^4 W_2(z_i)$$

waarin  $W_1$  en  $W_2$  onbekende functies zijn. Verwaarloozen wij de termen van de hoogere orde, dan is:

$$W = W_0 - \left(\frac{\partial W_1}{\partial x}\right)_0 \sum_1^6 x - \left(\frac{\partial W_2}{\partial r}\right)_0 \sum_1^4 r_i + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 W_1}{\partial x^2}\right)_0 \sum_1^6 x_i^2 + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 W_2}{\partial r^2}\right)_0 \sum_1^4 r_i^2.$$

Dit is een vergelijking met 3 onafhankelijke constanten, nl.

$$\left(\frac{\partial^2 W_1}{\partial x^2}\right)_0, \left(\frac{\partial^2 W_2}{\partial r^2}\right)_0 \text{ en } \left(\frac{\partial W_2}{\partial r}\right)_0.$$

want  $\left(\frac{\partial W}{\partial r}\right)_0 = -\sqrt{6} \left(\frac{\partial W_1}{\partial x}\right)_0$  bij evenwicht.

Op zoodanige wijze berekent hij de eigen frequenties: voor de inaktieve trilling wordt gevonden:

$$\nu_1 = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{K_2}{m}(4\alpha + 1)} \text{ en } \nu_2 = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{K_2}{m}\left(\alpha - \frac{\beta}{4}\right)}$$

en voor de actieve trillingen:

$$\nu_3 \text{ en } \nu_4 = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{K_2}{m}\left(A \pm \sqrt{A^2 - \left(\frac{4}{3}\alpha - \frac{8}{3}\alpha\beta - \frac{2}{3}\beta^2 - \frac{5}{3}\beta\right) \frac{4m + M}{2M}}\right)}$$

waarin

$$A = \alpha + \frac{\beta}{12} + \frac{1}{3} + \left(\frac{4m}{M} + 1\right) \left(\frac{1}{6} - \frac{\beta}{3}\right) \text{ en}$$

$$\alpha = \frac{K_1}{K_2}; \quad \beta = \frac{K'}{K_2};$$

<sup>29)</sup> H. Mecke, Z. Physik 64, 173 (1930).

<sup>30)</sup> B. Trumpy, Ibid. 66, 790 (1930); Cl. Schaefer, Ibid. 60, 586 (1930); D. M. Dennison, Phil. Mag. (7) 1, 195 (1926); Astrophys. J. 62, 84 (1925).

$$K_1 = \left(\frac{\partial^2 W_1}{\partial x^2}\right)_0, \quad K_2 = \left(\frac{\partial^2 W_2}{\partial r^2}\right)_0 \text{ en}$$

$$K' = -\frac{\sqrt{8}}{a\sqrt{3}} \left(\frac{\partial W_2}{\partial r}\right)_0;$$

a is de normale zijdelengte van den tetraëder, M de massa van het centrale atoom en m der overige vier atomen.

Deze berekening met wortelvorm, welke door Dennison is gegeven, vult Trumpy aan met een grafische methode met  $\frac{\nu_n}{\nu_1}$  als functie van de konstante  $\mu$  met de gunstigste  $\beta$ -waarde voor elk geval.

Vergelijkingen van eenvoudige molekuulmodellen zijn verder door Radakovič<sup>31)</sup> gegeven voor drie massa's. Litteratuur betreffende de intensiteit der Raman-lijnen is in deel I opgegeven.

Door Kohlrausch<sup>32)</sup> zijn de verschillende krachten tusschen de chlooratomen, waterstofatomen en koolstofatomen in  $\text{CH}_3\text{Cl}$ ,  $\text{Cl}-\text{CH}_2-\text{Cl}$  en  $\text{CHCl}_3$  berekend, waarbij gebleken is, dat aan  $\text{Cl}-(\text{CH}_2)-\text{Cl}$  een hoek  $\alpha$  tusschen de krachten aangenomen moet worden (zie fig. 10); deze is voor de chloor- en broomverbinding  $96^\circ 20'$  en voor de dijoodverbinding  $100^\circ$ . De veerkrachten f en f' bedragen bij de chloorverbindingen bijv. resp.  $2.94 \cdot 10^5$  en  $1.07 \cdot 10^5$  dyne/cm. Bij chloroform zijn deze waarden — de chlooratomen zijn hier in een pyramide gerangschikt —  $f = 2.47 \cdot 10^5$  en  $f' = 2.13 \cdot 10^5$ ;  $\beta = 72^\circ 30'$ .

Deze kracht f is voor verschillende bindingen in tabel 7 weergegeven, welke ontleend is aan Dadiou en Kohlrausch. Het is de op 1 cm afstand werkende terugdrijvende kracht. In de tabel beteekent a de amplitude der trilling, berekend met de formules:

$$\nu_0 = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{f}{\mu}}; \quad \frac{\mu}{2} (2\pi a \nu_0)^2 = h \nu_0 \text{ en } \mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$$

( $\mu$  = gereduceerde massa).

Tabel 7. Amplitudo en vibratiekrachten.

Binding	Frequentie $\nabla$ in $\text{cm}^{-1}$	Amplitudo a in $10^{-8}$ cm	f. cm in $10^5$ dyne
H. H	4149	0.177	5.38
C. H arom.	3050	0.153	5.26
C. H alif.	2920	0.161	4.77
O. H	3419	0.143	6.72
N. H ( $\text{NH}_3$ )	3334	0.145	6.39
Cl. H	2890	0.153	4.38
C : C ( $\text{C}_2\text{H}_2$ )	1960	0.072	14.8
C = C	1620	0.077	11.0
C — C	990	0.095	4.40
C : C	2105	0.067	18.8
C = C	1700	0.076	11.7
C—O( $\text{CH}_2\text{OH}$ )	1031	0.090	5.05
O = O( $\text{O}_2$ )	1552	0.073	11.4
N : N( $\text{N}_2$ )	2329	0.064	23.1

§ 8. Het Raman-effekt en de optische activiteit.

Direkte onderzoeken van optisch actieve stoffen hebben tot dusver weinig plaats gehad. Wel zijn, zooals reeds vermeld is, door Bonino en Brüll<sup>33)</sup> de

<sup>31)</sup> M. Radakovič, Sitzb. Akad. W. ss. Wien II A, 139, 107 (1930).

<sup>32)</sup> K. W. F. Kohlrausch, Naturwissenschaften 18, 527 (1930). Zie verder, id. Der Smekal-Raman-Effekt, § 68, § 74.

<sup>33)</sup> G. B. Bonino en L. Brüll, Z. Physik 58, 194 (1919); B. Trumpy, ibid. 64, 777 (1930).

*cis-trans-isomeren* van dichlooraethyleen en door Trumpy en Dadiou en Kohlrausch<sup>33a)</sup> van de fumaarzuurreeks gemeten. De Indiërs Bhagavantam en Vankateswaran<sup>34)</sup> hebben het eerst een zuivere *optisch actieve* organische verbinding geanalyseerd, n.l. het laevo- en dextro-pineen.

Hierbij is gebleken, dat de onderlinge spektra volkomen identiek zijn en er dus geen afzonderlijke verschuivingen der componenten ten opzichte van elkaar optreden. Merkwaardigerwijs is echter de intensiteit van de Raman-frequentie, overeenkomend met de infrarode golflengte van  $74 \mu$ , verschillend: in den laevo-vorm is deze frequentie nauwelijks zichtbaar, in den dextro- duidelijk. Circulair gepolariseerd licht ondervindt geen verandering.

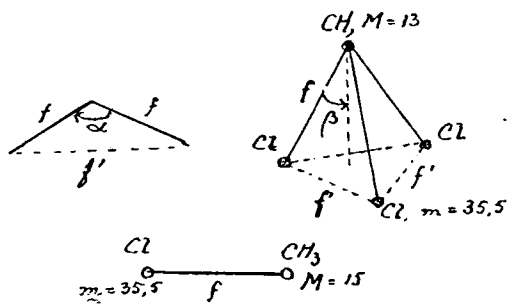


Fig. 10.

Verdere direkte onderzoeken op dit gebied zijn niet veel verricht, evenwel zijn de gevolgtrekkingen, welke wij gemaakt hebben op organisch terrein, tevens van het grootste belang voor een juist begrip van het tot stand komen van de draaiing van het polarisatievlak van het licht in optisch actieve verbindingen met het koolstofmodel van van 't Hoff. Het is n.l. thans voor het eerst, dat wij een juiste hypothese kunnen opbouwen, door de feiten gerugsteund, waarbij wij mogen aannemen, dat die factoren, welke medewerken aan het tot stand komen van de optische activiteit, ook aanwezig zijn in optisch geheel inactieve verbindingen, maar elkaar volkomen tegenwerken en opheffen.

Beschouwen wij de halogeenvbindingen, door Hanle<sup>35)</sup> onderzocht, nader, dan kunnen wij vaststellen, dat de factoren, welke later bij het vervangen van de vier koolstofvalenties door vier onderling verschillende groepen de optische activiteit veroorzaken met de draaiing van het polarisatievlak, reeds voorkomen in molekulen als chloroform en tetrachloorstof en daar aanleiding kunnen geven tot buitengewoon opvallende afwijkende gedragingen ten opzichte van circulair gepolariseerd licht.

Deze hypothese was bv. reeds door Lorentz opgesteld — wiens geestelijke werkzaamheid ook op dit gebied zeer vruchtbaar was — maar door gebrek aan natuurkundige hulpmiddelen, zoodanige elkaar opheffende en neutraliserende draaiingen in het polarisatievlak als relatief onafhankelijke effecten te identificeren, tot op heden nog niet direkt bewezen. De verschuivingen der frequenties, door een interferentieverschijnsel in het Raman-spektrum veroorzaakt, steunen deze theorie, welke wij dus thans niet meer als *mogelijke*

<sup>33a)</sup> Zie het handboek van Kohlrausch, Der Smekal-Raman-Effekt. Tabellen.

<sup>34)</sup> S. Bhagavantam en S. Venkateswaran, Nature 125, 237 (1930).

<sup>35)</sup> W. Hanle, Physik. Z. 32, 556 (1931); Ann. Physik (5) 11, 885 (1931).

hypothese behoeven aan te stippen. Wij zijn genoodzaakt ze als reële werkelijkheid te aanvaarden, daar zij door de feiten wordt bevestigd. De vruchten van deze voorbereidende studie, in 1930 tijdens het congres over de optische activiteit<sup>36)</sup> verricht ten einde een beter inzicht te verkrijgen in deze hypothese der relatief onafhankelijke, elkaar opheffende draaiingen, zijn dan ook groot geweest.

De theorie van Lorentz, welke thans grootendeels vervallen is en vervangen door golfmechanische voorstellingen, is echter voor de optische activiteit in zoo verre van belang geweest, dat zij in staat was, ook theoretisch af te leiden, dat bij aanwezigheid van reeds één symmetrievlak in een molekuul de polarisatie, welke toegeschreven werd aan de rotatie, precies gereduceerd werd tot de nulwaarde. Dit is dan ook de reden, dat hier deze meer verouderde hypothese een plaats vindt. Volgens Lorentz kan n.l. het elektrisch moment  $p$ , zijnde een lineaire vektorfunctie van het elektrisch veld  $H$ , steeds beschouwd worden als de resultante van twee andere momenten, waarvan de eerste gemeten wordt door een symmetrischen tensor<sup>37)</sup> en de tweede door een vektorisch produkt  $[DH]$ , waarvan de vektor  $D$  een functie is van de coëfficiënten van den oorspronkelijken tensor en de rotatie meet van het moment, bepaald door het veld der omringende atomen (uitwendig veld  $H = 1$ ).

(Een tensor is bijv. de elastische spanning in geformeerde lichamen).

Daar dit niet zoo eenvoudig is in te zien, volgt hier een korte mathematische afleiding, waarbij aangetoond wordt, dat er naast een afgeleide van het moment, welke met een symmetrischen tensor voorgesteld kan worden, een rotatievektor optreedt van een moment. Is  $p$  n.l. het elektrisch moment per volume-eenheid van de elektrisch gepolariseerde deeltjes en dus:  $P = \frac{1}{S} \sum p$  een vektor, welke ook

de elektrische polarisatie genoemd wordt van de ruimte  $S$ , dan bedraagt de gemiddelde waarde der ladingdichtheid  $\bar{\rho}$  hiervan:  $\bar{\rho} = -\text{div } P$ , zoodat voor de middelwaarde van het produkt met de desbetreffende snelheid — welk produkt dus de stroom voorstel door de polarisatie-elektronen ontstaan — gevonden wordt ( $w$  is de zichtbare snelheid der beschouwde *ponderabele stof*).

$$\overline{\rho w} = -\text{div}(wP) = -w \Delta P - P \text{div } w.$$

Bedraagt nu de snelheid der *geladen materie* (dus der gepolariseerde elektronen)  $v$  en de gemiddelde

totale stroom dus  $\overline{\rho w} + \overline{\rho v}$ , dan is, daar  $\int \rho v dt = \frac{dp}{dt}$  is voor een enkel deeltje, waarvan een oneindig klein volumedeel  $dt$  wordt beschouwd,

$$\overline{\rho v} = \frac{1}{S} \int \rho v dt = \frac{1}{S} \frac{d}{dt} \sum p = \frac{1}{S} \frac{d}{dt} (SP)$$

<sup>36)</sup> Trans. Faraday Soc. 26, 265 (1930); H. de Malleman, ibid. 281; G. Temple, ibid. 272. Voor de theorie van Lorentz vgl. bijv. M. Abraham en A. Föppl, Theor. der Elektrizität, II, Mechanik der Elektronen, 1930; verder M. Born en T. Stumpf, Sitzb. preuss. Akad. Wiss. 1916, 614, 1043; W. Voigt, Physik. Z. 17, 129 (1916).

<sup>37)</sup> J. Spielrein, Lehrbuch der Vektorrechnung, 1916, Stuttgart III, Affinorrechnung, 233; W. v. Ignatowski, Vektoranalysis, II, 90.



voor een fysisch oneindig kleine ruimte, welke met de snelheid  $w$  voortbewogen wordt. Daar bij deze differentiatie naar den tijd de verandering van  $P$  op een punt betrekking heeft, welke zich met de materie mede beweegt, bedraagt, indien  $\dot{P}$  voor een vast punt van de ruimte geldt:

$$\frac{dP}{dt} = \dot{P} + w_x \frac{\partial P}{\partial x} + w_y \frac{\partial P}{\partial y} + w_z \frac{\partial P}{\partial z}.$$

Nu is  $\frac{dS}{dt} = S \operatorname{div} w$ , zoodat

$$\rho v = \frac{1}{S} \frac{d}{dt} (SP) = \frac{dP}{dt} + \frac{P}{S} \frac{dS}{dt} = \dot{P} + w \nabla P + P \operatorname{div} w$$

is. De totale stroom, welke door de polarisatie-elektronen wordt opgewekt, is zodoende voor te stellen met:

$$\overline{\rho v} + \overline{\rho w} = \dot{P} + w \nabla P + P \operatorname{div} w - w \nabla P - P \operatorname{div} w = \dot{P} + \operatorname{rot} [Pw].$$

Daar nu  $v$  en  $w$  afgeleiden zijn naar den tijd, kunnen wij gemakkelijk inzien, indien we  $v$  en  $w$  als  $r_0$  en  $r$  voorstellen ( $r_0$  beteekent  $\frac{dr_0}{dt}$ ), dat de polarisatie beschouwd kan worden als de resultante van twee andere momenten:  $P = P_1 + P_2$ , waarvan de eerste als differentiaalquotient naar den tijd door een symmetrischen tensor is aan te geven en de tweede met een rotatievektor  $R$  van den tensor  $D$ . Gebleken is, dat bij alle molekulen met een symmetrie-vlak de negen tensoriale koëfficiënten van dezen vektor:

$$D_{xx} = \sum d_x (x_k - x_j); \quad D_{xy} = \sum d_x (y_k - y_j) \\ D_{xz} = \sum d_x (z_k - z_j); \quad D_{yy} = \text{etc.}$$

$\sum d_{(kj)} \equiv 0$  wordt, en zodoende  $D_{xx} = D_{yy} = \text{etc.} = 0$ . wordt, terwijl in een asymmetrisch medium  $D$  van nul verschilt. Hieruit volgt, dat de richting van den vallenden lichtstraal van geen invloed is op de polarisatie, daar deze alleen bepaald wordt door de genoemde koëfficiënten van den tensor.

Behalve het belangrijke resultaat, dat het Raman-effekt deze hypothese der elkaar opheffende rotatievektoren volkomen bevestigd heeft en zelfs de enkelvoudige componenten bij bijv. chloroform en tetrachloorkoolstof onderscheiden zijn vastgesteld (zie tabel), bestaat er nog een belangrijke onbesproken, hieruit voortvloeiende gevolgtrekking.

Tabel 8. Polarisation in Raman-lijnen.

Chloroform			Tetrachloorkoolstof		
Ramanlijn	Intens.	Polaris.	Ramanlijn	Intens.	Polaris.
263	3	verk.	217	8	verk. (st)
366	5	goed	313	8	verk. (st)
668	5	goed (st)	459	10	goed (st)
768	1	verk.	762	6	verk. (st)
1222	0	verk.	798	6	verk. (st)
3025	3	goed			

In het algemeen moet n.l. een draaiing van het polarisatievlak bij optisch actieve stoffen waarschijnlijk behooren bij optredende speciale Raman-frequenties, zoodat aan de andere zijde verbindingen met een buitengewoon hoge specifieke rotatie een relatief opvallende golflengte moeten bezitten, welke aan

deze rotatie eigen is. Een gekombineerde rotatie-trilling treedt dan als Raman-frequentie op, welke het gewone invallende ongepolariseerde licht een zekere draaiing geeft. Dit is ook inderdaad het geval: reeds Hagenbach<sup>38)</sup> heeft, in de specifieke rotatie-dispersie-kromme,  $\lambda_a$  berekend als functie van de waterstoflijnen:

$$\nu_a^2 = (\nu_c^2 - \nu_d^2) \frac{[\alpha]_F - [\alpha]_C - [\alpha]_E}{[\alpha]_C - [\alpha]_D} + \nu_E^2$$

en deze de „karakteristieke golflengte” genoemd; ze bleek voornamelijk afhankelijk te zijn van veranderingen in den bouw van het complex. Bij intrede van bepaalde groepen wordt deze golflengte soms verschoven en kan dus een abnormale dispersie van het asymmetrische molekuul te voorschijn geroepen worden. Akerman heeft verschillende konstanten hiervoor ingevoerd:  $\lambda^2_a$  met betrekking tot de moleculaire rotatie,  $k_0$  tot de specifieke draaiingen en  $k_m$  tot den „aktiviteitskoëfficiënt”, welke laatste bij overeenstemmende chemische verbindingen gelijk blijft, maar vooral afhankelijk is van sterische invloeden.

Beschouwen we duidelijkheidshalve een zeer optisch actief molekuul nader en laten wij hiervoor, daar de optische activiteit niet beperkt is tot het tetraëdische koolstofatoom, een voorbeeld nemen uit het overgangsgedebied tusschen anorganische en organische scheikunde. Onlangs heeft nl. Jaeger optisch actieve kobaltverbindingen laten onderzoeken, waarvan enkele een buitengewoon hoge specifieke rotatie vertoonen, welke het bekende voorbeeld van p. phenyleenbisiminokampfer met  $[\alpha]_D = 1528^\circ$  naderen. Van de onderzochte kobaltiaken bezit bijv. het rechtsdraaiende tri-1.1.2. cyclopentyleendiamine-kobaltichloride:  $d\text{-Co } 1. \text{ cyclopent. diamine} )_3 \text{ Cl}_3 \cdot 4 \text{ aq.}$  een rotatie-dispersiekromme met twee zeer uitgesproken maxima, waarvan het hooge ligt bij ongeveer  $\lambda = 5000$  met een specifieke rotatie  $[\alpha] = 1420^\circ$  en het lage bij  $4430 \text{ \AA}$  met  $[\alpha] = 675^\circ$ . Inderdaad blijkt hier, dat de optische draaiing van het polarisatievlak beschouwd moet worden als toevoegend tot zeer bepaalde golflengten. Het is hier echter niet de plaats, dit uitvoerig te bespreken.

Een eerste onderzoek van complexe kobaltverbindingen  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$  en  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$ , vergeleken met  $\text{CoCl}_2$ , heeft onlangs reeds plaats gehad, vnl. de magnetische momenten zijn uit de Raman-lijnen afgeleid<sup>39)</sup>.

Met dit overzicht over het verband tusschen de optische activiteit en het Raman-spectrum kunnen wij reeds konstateeren, dat in de toekomst hoogstwaarschijnlijk de Raman-lijnen buitengewoon belangrijk zullen worden voor het onderzoek en de verklaring der optische activiteit en dat vooral het nagaan van den polarisatietoestand der frequenties noodzakelijk wordt, hoewel een eerste bepaling bij l- en d-pineen nog zonder resultaat was.

### § 9. Samenvatting.

Met deze paragraaf zijn we aan het slot gekomen van ons overzicht van het Raman-effekt. Het was

<sup>38)</sup> A. Hagenbach, Z. physik. Chem. 89, 581 (1915); Ann. 409, 337 (1915); H. Rupe en A. Akerman, Ann. 420, 1 (1920); F. M. Jaeger, Optical Activity and High Temperature etc., New-York 1930, 100, 142, 144 en 150; Vgl. verder bijv. W. Kuhn, Ber. 63, 190 (1930).

<sup>39)</sup> Nature 128, October 1931.

niet onze bedoeling, een geheel volledige verhandeling te geven, daar dit een buitengewoon tijdroovende arbeid is: in 1929 waren reeds 150 artikelen op dit gebied verschenen; thans overschrijdt dit aantal waarschijnlijk de 500\*). Bovendien is het m.i. voor chemici betere en belangrijker, kennis te kunnen nemen met de reeds onderzochte soorten van verschijnselen en hun onderling verband, dan een een-tonige samenvatting van verschenen literatuur te lezen; zoodoende hebben wij ons steeds beperkt tot het geven van enkele voorbeelden, — welke echter steeds behooren tot verschillende verschijnselen — en hebben wij voortdurend gewezen op het onderlinge verband van het feitenmateriaal.

De belangrijkste gemaakte opmerkingen behoo- ren grootendeels tot het organische deel: we hebben gezien, dat enkele groepen van Raman-frequenties systematisch ondergebracht konden worden in samen- hang met hun structuur. Het gevolg hiervan was, dat wij gekombineerde rotatietrillingen aannamen, welke trillingen ongedwongen in staat waren, steri- sche invloeden in de benzolkern te verklaren naast het optreden van de verkeerde circulaire polarisatie. De nadruk is gelegd op het feit, dat de invallende lichtstralen actief deelnemen aan deze processen. De ortho-para en meta-richtende invloed van substituen- ten in den benzolkern blijkt te moeten worden toe- geschreven aan een gekombineerde rotatietrilling met het ortho-para of meta-waterstofatoom, welke op deze wijze geactiveerd wordt. Hierbij treden afwij- kingen op, indien de valenties in den substituent een zekere draaiing ondergaan of gebonden worden.

Wat betreft de optische activiteit en het verband met het Raman-effekt is geweest op het groote be- lang van het onderzoek der circulaire polarisatie. De hypothese van de elkaar opheffende draaiingen van het polarisatievlak schijnt hiermede bewezen te zijn. Ook is de aandacht gevestigd op het optreden van karakteristieke golflengten bij de rotatie-dispersie- kromme; dit verschijnsel is waarschijnlijk toe te schrijven aan een rotatietrilling, welke misschien in samenhang staat met de verkeerd gepolariseerde Raman-frequenties.

Verschiedene belangrijke theoretische afleidingen zijn verder gegeven, welke noodzakelijk waren voor een goed begrip der optredende wisselwerking tus- schen in het oog vallende vibraties en lichtgolven. In het eerste deel is hierbij de theorie van Kramers en Heisenberg besproken, in het derde van Raman en Dirac over het *hoek*-moment. Bij de gevonden quan- tenovergangen is de aandacht besteed aan thans be- staande quanten-theorieën op organisch terrein, ter- wijl bij de optische activiteit de theorie van Lorentz niet onbesproken is gebleven.

In het eerste deel zijn voornamelijk de Raman- frequenties, voorkomend bij gassen behandeld, in het derde deel zijn de verschillende berekeningen hier- over weergegeven. Bij deel II zijn de organische ver- bindingen uitvoeriger besproken, daar vooral hier het Raman-effekt van groot belang is geworden. In het eerste en derde deel vinden verder resp. de anor- ganische vloeistoffen en de vaste, kristallijne verbindingen hun plaats.

Een opmerking is gemaakt over de hydratatie van ionen in den kristaltoestand.

De in dit overzicht voorkomende foto's zijn ont- leend aan de samenvattingen van Dadiou en Kohl- rausch en Smekal over het Raman-effekt.

### Zusammenfassung.

Es wurde eine Übersicht über die Theorien und Tatsachen des Raman-Effekts in drei Teilen ge- geben, wobei wir vorzugsweise im organischen Teil neue Raman-Frequenzen systematisch in Zusammen- hang mit der Kohlenstoffdoppelbindung  $\nu = 1204$  und  $1275 \text{ cm}^{-1}$  klassifiziert haben. Eine neue Hypothese wurde entworfen um in den Kombinations-Rotations- Schwingungen ungezwungen sterische Benzolkern- einflüsse zu erklären nebst dem Auftreten von verkehrter Zirkular-Polarisation. Der ortho-para- und meta- lenkende Effekt von Substituenten findet möglicher- weise seinen Grund in diesen Kombinations-Rotations- Schwingungen mit dem aktivierten Ortho-, Para- oder Meta-Wasserstoffatom. Die Valenzbindungen im Substituenten können durch eine Drehung oder zwei- fache Bindung eine Änderung von einer negativen in eine positive Gruppe geben.

Die Zirkularpolarisation ist von relativ grossem Interesse für die optische Aktivität der Moleküle, da die Hypothese der sich aufhebenden Drehungen der Polarisation hiermit erweisen ist. Die charakteri- stische Wellenlänge der spezifischen Rotationsdis- persion ist möglicherweise Rotationssschwingungen zuzuschreiben, welche wahrscheinlich mit Kombina- tionsschwingungen der polarisierten Ramanfrequen- zen im Zusammenhang stehen.

's-Gravenhage, October 1931.

### N a s c h r i f t (verbeteringen).

Blz. 183, form. (2) moet luiden:

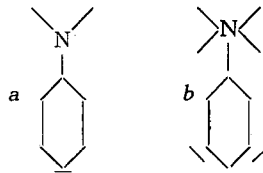
$$h\nu_0 + (E_k - E_n) = h(\nu_0 - \nu_{kn}).$$

Daar evenwel  $E_n > E_k$ , stond er een — teeken, aangevende, dat het positieve bedrag bedoeld was:  $E_n - E_k$ .

Blz. 194, fig. 7; in plaats van het woord „vloeistof” te lezen: „spektrograaf”.

Blz. 197, 1e kolom; in de rijen der spektraaltermen moeten de derde en vierde rij met elkaar verwisseld worden.

Blz. 198, 2e kolom, onderaan; de structuur van aniline moet als volgt aangegeven worden:



\*) In het najaar 1931 verschenen werk van K. W. F. Kohlrausch, Der Smekal-Raman-Effekt, Struktur der Materie XII, worden ongeveer 420 verhandelingen genoemd.

541.18.048 : 542.65  
DE VORMING EN EIGENSCHAPPEN VAN  
NEERSLAGEN. THEORIE DER  
COPRECIPITATIE.

door  
I. M. KOLTHOFF

Hoofdstuk 2.

*De thermodynamische potentiaal van een ionenrooster. Adsorptie van eigen ionen door een neerslag.*

Een consequentie van den adsorptieregel van Paneth-Fajans, op welken we nog nader terugkomen, is, dat een kristalrooster bij voorkeur zijn eigen ionen uit de oplossing adsorbeert. Ofschoon deze regel empirisch afgeleid is, schijnt ze algemeen geldig te zijn. Met behulp van een kinetische voorstelling is eenvoudig te bewijzen, dat een ionenrooster niet alleen de *neiging* heeft, overmaat van zijn eigen kationen of anionen uit de oplossing te adsorbeeren, doch dit steeds zal doen; slechts onder één conditie zal het aantal roosteranionen in het grensvlak kristaloplossing gelijk aan dat der kationen zijn.

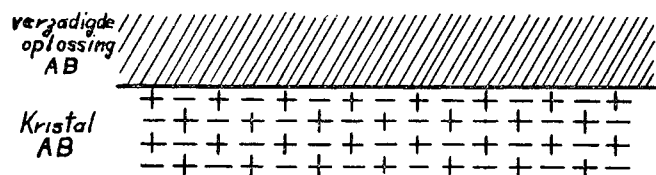


Fig. 1.

In fig. 1 is een schematische voorstelling gegeven van een ionenrooster AB, dat in evenwicht is met zijn verzadigde oplossing in water (waarin dus  $[A^{n+}] = [B^{n-}]$ ), waarbij we aannemen, dat de adsorbeerbaarheid der kationen A aan het kristaloppervlak gelijk is aan die der anionen B. Wanneer de vaste en vloeibare phase in evenwicht zijn, is de snelheid, waarmee de A- en B-ionen uit het kristaloppervlak in oplossing gaan, gelijk aan de snelheid, waarmee de A- en B-ionen zich uit de oplossing op het kristaloppervlak afzetten. De oplossingsnelheid der A-ionen is een functie van de kracht, welke hen in het kristalrooster houdt, van de aantrekkingskracht van de vloeistof en van het totale aantal A-ionen in een bepaald oppervlak. Hetzelfde geldt voor de B-ionen. We hebben nu aangenomen, dat het oppervlak electrisch neutraal is, en dat er dus evenveel kationen als anionen, — b.v. N van elk — aanwezig zijn; m.a.w.  $N_A = N_B$ .

Noemen we de oplossingsnelheid der A-ionen  $\Phi_{o_A}$ , die der B-ionen  $\Phi_{o_B}$  dan is:

$$\begin{aligned}\Phi_{o_A} &= (f) N_A \\ \Phi_{o_B} &= (f) N_B\end{aligned}$$

De afzettingssnelheid der A- en B-ionen zal in eerste instantie een functie zijn van hun concentratie in de oplossing; hoe grooter de concentratie, des te meer kans dat de ionen bij het oppervlak komen. Maar behalve van de concentratie der ionen in de oplossing zal de afzettingssnelheid ook van de aantrekking van het oppervlak afhangen. De laatste zal

weer een functie zijn van het aantal ionen met tegengestelde lading, hetwelk daar aanwezig is. De afzettingssnelheid  $\Phi^a$  kan dus worden voorgesteld door een vergelijking:

$$\begin{aligned}\Phi_{a_A} &= (f_1) c_A (f_2) N_B \\ \Phi_{a_B} &= (f_1') c_B (f_2') N_A\end{aligned}$$

Wanneer er evenwicht is, is:

$$\begin{aligned}\Phi_{o_A} &= \Phi_{a_A}; \text{ dus } (f) N_A = (f_1) c_A (f_2) N_B \\ \text{en } \Phi_{o_B} &= \Phi_{a_B}; \text{ dus } (f') N_B = (f_1') c_B (f_2') N_A\end{aligned}$$

Indien nu  $N_A$  en  $N_B$  onder alle omstandigheden constant bleven, zouden ook  $C_A$  en  $C_B$  vastgelegd zijn, wat een ongerijmdheid is; we kunnen immers de individueele concentratie der A- en B-ionen in de oplossing binnen willekeurige grenzen veranderen. Wanneer b.v.  $C_A$  toeneemt, dan volgt uit de vergelijking, dat in den evenwichtstoestand  $N_B$  kleiner en  $N_A$  grooter moet zijn, dan oorspronkelijk het geval was, daar de som van beide  $2N$  blijft; het omgekeerde geldt natuurlijk, wanneer  $C_B$  grooter dan  $C_A$  wordt. Anders uitgedrukt beteekent dit dus, dat voor het geval  $C_A$  grooter dan  $C_B$  is, er een overmaat A-ionen aan het oppervlak is, of dat er adsorptie van A-ionen plaats heeft en in het omgekeerde geval adsorptie van B-ionen. In het bovenstaande hebben we aangenomen, dat een ionenrooster zijn eigen kationen even sterk als zijn anionen adsorbeert; in de verzadigde oplossing in zuiver water zal de *thermodynamische potentiaal* van het kristal gelijk aan 0 zijn. Mochten de anionen sterker dan de kationen worden geadsorbeerd, wat dus beteekent, dat of de eersten sterker door het rooster worden vastgehouden of de laatsten een grootere aantrekking van het oplosmiddel ondervinden, dan zal het kristal ten opzichte van zijn verzadigde oplossing in water negatief geladen zijn.

Dit geval komt o. a. voor bij zilverjodide<sup>32)</sup>, eerst bij aanwezigheid van een overmaat zilverionen in de oplossing zal de thermodynamische potentiaal nul worden, om ten slotte bij toenemende zilverionenconcentratie een positieve waarde aan te nemen. Worden de kationen sterker dan de anionen geadsorbeerd, dan zal het kristal een positieve lading hebben ten opzichte van de verzadigde oplossing in water, met een overmaat der roosteranionen in de oplossing zal de lading afnemen, om ten slotte negatief te worden.

Daar de thermodynamische potentiaal ook afhankelijk is van de aantrekking tusschen oplosmiddel en roosterionen, zal haar waarde en ook haar teken zich bij verandering van oplosmiddel kunnen veranderen.

Nemen we b.v. aan, dat zilverbenzoaat uit zijn verzadigde oplossing in water de benzoationen sterker dan de zilverionen adsorbeert, dan zal het oppervlak negatief geladen zijn ten opzichte van de oplossing. Nemen we nu alcohol in plaats van water als oplosmiddel, dan zullen we waarschijnlijk het omgekeerde vinden, want de aantrekking tusschen zilverionen en alcohol is veel geringer dan die tusschen zilverionen en water, terwijl de benzoationen een veel grootere oplosbaarheid in alcohol dan in water hebben.

<sup>32)</sup> Zie H. R. Kruyt en P. C. van der Willigen, Z. physik. Chem. 139, 53 (1928).

In alcohol als oplosmiddel zal het zilverbenzoaat de benzoationen dus veel gemakkelijker en de zilverionen veel moeilijker in oplossing zenden dan in water.

De boven gegeven kinetische afleiding van het feit, dat de adsorptie van eigen ionen door de ionenroosters regelmatig met de concentraties dier ionen in de oplossing verandert, kan ook in een meer quantitative vorm worden gegoten, om te bewijzen dat het oplosbaarheidsproduct (ionenproduct) een constante voorstelt. Dit is door J. A. V. Butler<sup>33)</sup> gedaan. Hij voert bezwaren aan tegen de klassieke methode, volgens welke het constant zijn van het ionenproduct wordt bewezen.

Beschouwen we de verzadigde oplossing van een moeilijk oplosbaar electrolyt AB, dan schrijft men gewoonlijk:

$$\frac{[A^+][B^-]}{[AB]} = K$$

en daar [AB] in de verzadigde oplossing constant is, is ook  $[A^+][B^-]$  een constante. Maar volgens de moderne opvattingen zijn sterke electrolyten volledig in hun ionen gedissocieerd, en men kan zich volgens Butler moeilijk een begrip vormen van hetgeen men verstaat onder ongedissocieerde moleculen van een sterk electrolyt. De klassieke afleiding is volgens hem dus niet juist, al is het resultaat ook in orde<sup>34)</sup>.

Door de factoren, die de oplossings- en afscheidingsnelheid der ionen beheerschen, quantitatief tot uitdrukking te brengen, komt Butler ten slotte tot de vergelijking:

$$\log_{10} P = \frac{U}{2.303 RT} + K.$$

P is het ionenproduct en U is de oploswarmte.

Slechts wanneer de oploswarmte onafhankelijk van de ionenconcentratie in de oplossing is, zal P konstant zijn.

K. Fajans<sup>35)</sup> heeft met zijn medewerkers een duidelijk beeld ontworpen van de vermindering der op-

<sup>33)</sup> J. A. V. Butler, J. Phys. Chem. 28, 438 (1924); Trans. Farad. Soc. 19, 659, 729, 734 (1924).

<sup>34)</sup> In verband met Butler's bezwaren, zij het volgende opgemerkt:

De moderne theorie der sterke electrolyten neemt aan, dat deze in oplossing *practisch* volledig gedissocieerd zijn. Dit beteekent echter niet, dat er in 't geheel geen ongedissocieerde moleculen (in oplossing) kunnen voorkomen. Verdund zoutzuur gedraagt zich b.v. als een sterke electrolyt, maar in de 0.1 n oplossing in water kunnen ongedissocieerde moleculen zeker worden aangetoond. Men kan dus altijd aan de door Butler opgeworpen moeilijkheid ontsnappen, door aan te nemen, dat er in elke electrolytoplossing een reversibel evenwicht tusschen ionen en ongedissocieerde verbindingen bestaat. Ook al is het oplossings- en afscheidingsmechanisme der electrolyten een ionenproces, zoo is er toch principieel geen bezwaar een bovenbedoeld evenwicht in de oplossing aan te nemen. Dat men in sommige gevallen dan tot onmogelijk kleine waarden van de concentraties der ongedissocieerde moleculen kan komen, schept in de chemie geen nieuwe moeilijkheden (denk b.v. aan de zilverconcentratie in kaliumzilvercyanide-oplossing, of in een oplossing van zilver-sulfide met een overmaat sulfide-ionen; of de proton-concentratie in de oplossing van een zuur!) — mocht men echter om didactische redenen bezwaren hebben, het ionenproduct op de klassieke manier af te leiden, dan kan men er ook met de volgende eenvoudige redeneering komen: In het ionenrooster b.v. van zilverchloride is het product der activiteit van de zilver- en chloorionen constant. Is nu de kristalphase in evenwicht met de verzadigde oplossing, dan moet in de laatste ook het ionen-activiteitsproduct konstant zijn.

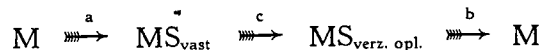
<sup>35)</sup> K. Fajans en W. Frankenburg, Z. physik. Chem. 105, 255 (1923), in het bijzonder blz. 270.

losbaarheid bij aanwezigheid van één der gelijknamige ionen in de oplossing. „Het kristalrooster adsorbeert speciaal die ionen, welke het rooster samenstellen. De adsorptiekrachten zijn hier in wezen identiek met die, welke de ionen in het kristal samen houden. Het verband tusschen een afwisselende adsorptie van beide soorten ionen en den groei van kristallen uit oververzadigde oplossing is gemakkelijk in te zien. Wanneer we gemakshalve aannemen, dat een moeilijk oplosbaar zout zijn eigen ionen even sterk adsorbeert, dan zal bij toevoeging van één der ionen (b.v. der kationen) bij de verzadigde oplossing in water het adsorptie-evenwicht tusschen dit ion en het roosteranion verstoord worden. Tengevolge daarvan zullen enkele kationen zich op de anionen in het oppervlak van het rooster afzetten. Maar hierdoor wordt het evenwicht met de anionen in de oplossing verstoord, want de door positieve ionen bedekte anionen in het oppervlak worden aan de kinetische uitwisseling met de oplossing onttrokken. Het positief geladen oppervlak oefent nu een sterkere aantrekking op de anionen in de oplossing uit, zoodat de laatsten zich op het oppervlak zullen afscheiden. Dit zal doorgaan, tot een nieuwe evenwichtstoestand is bereikt met een kleinere anionenconcentratie in de oplossing. Dit beteekent dus, dat de oplosbaarheid van het zout door de overmaat kationen in de oplossing wordt verminderd. Daar de adsorptie der kationen met toenemende concentratie in de oplossing toeneemt, moet de oplosbaarheid evenredig daarmee, en wel, in overeenstemming met de wet der massawerking, afnemen.”

Uit hetgeen hierboven is gezegd, kan met zekerheid worden geconcludeerd, dat de thermodynamische potentiaal van het ionenrooster slechts bij één bepaalde concentratie der roosterkationen of anionen gelijk aan nul is. Slechts in dit geval is er noch een overmaat roosterkationen, noch een overmaat roosteranionen aan het grensvlak aanwezig. We zullen later zien, dat de thermodynamische potentiaal bij de „ware coprecipitatie” (zie Hoofdstuk I, geval b) de beheerschende rol speelt.

Het verband tusschen de grootte van den thermodynamischen potentiaal en de ionenconcentratie (activiteit) in de oplossing is eenvoudig af te leiden. In een discussie over de eigenschappen der glaselectrode heeft F. Haber<sup>36)</sup> het probleem reeds van een algemeen standpunt behandeld.

Beschouwen we de cel:



waarin M een metaal,  $MS_{\text{vast}}$  een zout van het metaal in den vasten toestand,  $MS_{\text{verz. opl.}}$  een verzadigde oplossing van dit zout, en a, b en c de verschillende interphasen voorstellen ( $E_c$  is dan de thermodynamische potentiaal aan het grensvlak  $MS$ —verzadigde oplossing). Daar het geheele systeem in evenwicht is, is de totale electromotorische kracht nul, dus:

$$E_c + E_a - E_b = 0.$$

$E_a$  is natuurlijk met het systeem vastgelegd en is constant,  $E_b$  is het potentiaalverschil tusschen een metaal en een oplossing van zijn ionen en verandert met de ionenconcentratie volgens de vergelijking van Nernst:

<sup>36)</sup> F. Haber, Ann. Physik [4] 26, 947 (1908); Haber en Z. Klemensiewicz, Z. physik. Chem. 67, 385 (1909).

$$E_a = \text{konst.}_a$$

$$E_b = -RT \ln a_M + \text{konst.}_b$$

$$E_c = E_b - E_a = -RT \ln a_M + C$$

De thermodynamische potentiaal van een ionenrooster hangt dus op dezelfde manier van de ionenactiviteit ( $M$  of  $S$ ) in de oplossing af als de potentiaal van een metaal- of metalloïd-electrode.

$$\text{Daar } a_M \cdot a_s = P, \quad \text{is}$$

$$E_c = RT \ln a_s + C'$$

Merkwaardigerwijze heeft de bepaling van den thermodynamischen potentiaal alleen bij de glaselectrode analytische toepassing gevonden. Met de tegenwoordige ontwikkeling en verfijning van de elektrische meetapparatuur is te verwachten, dat een geheel nieuw veld van potentiometrie kan worden ontgonnen, wanneer men er toe overgaat, den thermodynamischen potentiaal aan het grensvlak van moeilijk oplosbare ionenroosters te meten. Zoo is te verwachten, dat een bariumsulfaat-electrode specifiek voor barium- en sulfaationen zal zijn.

Experimenteel is het feit, dat een neerslag zijn eigen ionen adsorbeert, reeds lang bekend. Herinnerd moge worden aan de klassieke onderzoekingen van A. Lottermoser<sup>37)</sup> over de bereiding van zilverhalogenide-solen. De laatsten worden door adsorptie van zilverionen positief geladen, wanneer er na de precipitatie een overmaat zilver in de oplossing is, en in het omgekeerde geval negatief door geadsorbeerde halogeenionen. Bij de beoordeeling der stabiliteit dezer solen heeft men te bedenken, dat deze niet door de geadsorbeerde eigen ionen wordt bepaald (thermodynamische potentiaal), doch dat alle vreemde ionen daar invloed op hebben (elektrokinetische potentiaal). De thermodynamische potentiaal wordt alleen bepaald door de geadsorbeerde roosterionen en andere ionen, die in het rooster passen (mengkristallen), ze is onafhankelijk van de concentratie van indifferente ionen, voor zoover de laatsten de activiteit der roosterionen in de oplossing ten minste niet veranderen.

K. Fajans en W. Frankenburg<sup>38)</sup> hebben langs analytischen weg de bezettingsdichtheid van het oppervlak van zilverbromide met zilverionen bepaald. Wanneer ze een eenvoudige structuur der deeltjes aannamen, vonden ze ongeveer 10 tot 25 % overmaat zilverionen (ten opzichte van broom) in het oppervlak bij een molaire concentratie van  $1.8 \times 10^{-5}$  zilverionen per liter.

E. Lange en R. Berger<sup>39)</sup> leidden uit hun proeven af, dat de thermodynamische potentiaal van zilverjodide evenredig met de logaritme van de ionenconcentratie in de oplossing verandert; (in de hierboven afgeleide vergelijking van den thermodynamischen potentiaal was dit reeds quantitatief tot uitdrukking gebracht) en tot een zekere grens evenredig met de concentratie der geadsorbeerde ionen aan het oppervlak. Het meest directe bewijs, dat een kristal zijn roosterionen uit de oplossing adsorbeert, is in het werk van F. Paneth en M. Vorwerk<sup>40)</sup> te vinden. Ze schudden een loodsulfaat-suspensie met

oplossingen, die een overmaat lood en een bekende hoeveelheid radioactief lood (ThB) bevatten. Uit de verhouding van beiden in de oplossing en de concentratie van het ThB in het oppervlak kon de concentratie der loodionen in het oppervlak worden berekend (zie volgend hoofdstuk). De concentratie van het geadsorbeerde lood bleek een exponentieele functie van de concentratie der loodionen in de oplossing te zijn.

Het lijkt me, dat deze methode met radioactieve indicatoren bij uitstek geschikt is, om uit te maken of een rooster bij voorkeur zijn eigen anionen of kationen adsorbeert. Het voordeel der methode is, dat men met kristallen van behoorlijke afmetingen en met eenvoudig te meten oppervlak kan werken; een nadeel is, dat ze slechts in een beperkt aantal gevallen kon worden toegepast, omdat de radioactieve indicator een isotoop van het metaalion in het rooster moet zijn.

Uit het vorenstaande blijkt, dat de adsorptie van eigen ionen door een ionenrooster experimenteel met zekerheid is vastgesteld. Men zou nu verwachten, dat de hoeveelheid der primair geadsorbeerde ionen door een bepaald rooster alleen afhankelijk van de activiteit dezer ionen in de oplossing, en dat de aard der tegengesteld geladen (en secundair geadsorbeerde) ionen hierop zonder invloed zal zijn. Deze conclusie is echter niet in overeenstemming met de experimentele resultaten van J. S. Beekley en H. S. Taylor<sup>40a)</sup>. Zij bepaalden de adsorptie van verschillende zilverzouten aan zilverjodite en vonden, dat de adsorbeerbaarheid toeneemt in de volgorde benzoaat > acetaat > nitriet > bromaat >  $\beta$  naphthalinesulfonaat > benzolsulfonaat > nitraat > chloraat > ethylsulfaat > perchloraat. Beekley en Taylor verwachtten, dat de adsorbeerbaarheid in overeenstemming met den adsorptieregel van Paneth-Fajans met toenemende oplosbaarheid der zilverzouten zou afnemen. Indien dit juist was, zou de oplosbaarheid der zilverzouten in de bovenstaande reeks in de gegeven volgorde moeten toenemen. In werkelijkheid is de volgorde der oplosbaarheden echter a.v.: bromaat < benzoaat < nitriet <  $\beta$  naphthalinesulfonaat < acetaat < chloraat < benzolsulfonaat < ethylsulfaat < nitraat < perchloraat. Het is niet duidelijk, hoe men de resultaten van B. en T. moet interpreteren. De gebruikte zilverzouten gedragen zich in groote verdunning als sterke electrolyten en bij dezelfde zilverionenconcentratie in de oplossing zou men een zelfde adsorptie der verschillende zouten verwachten, onafhankelijk van den aard van het anion. Een uitgebreider onderzoek met volkomen zuivere neerslagen met een oppervlak, dat gedurende de proeven constant blijft, is zeer gewenscht. Ofschoon B. en T. het in ammoniakaal milieu geprecipiteerde zilverjodide, met water, verdund salpeterzuur en daarna gedurende langen tijd met water uitwaschten, is het zeer goed mogelijk, dat ten slotte nog een spoor salpeterzuur geadsorbeerd bleef. Daar ze het verschil in concentratie vóór en na de adsorptie door meting van het electrisch geleidingsvermogen der oplossing bepaalden, kan een spoor salpeterzuur in het precipitaat van grooten invloed op de resultaten geweest zijn (anionen van zwakke en sterke zuren werden door hen gebruikt.) In alle gevallen namen ze slechts een buitengewoon geringe

<sup>37)</sup> Lottermoser, J. prakt. Chem. 72, 39 (1905), 73, 374 (1906); Lottermoser en Rothe, Z. physik. Chem. 63, 359 (1908).

<sup>38)</sup> Fajans en Frankenburg, Z. physik. Chem. 105, 255 (1923).

<sup>39)</sup> Lange en Berger, Z. Elektrochem. 36, 171 (1930).

<sup>40)</sup> Paneth en Vorwerk, Z. physik. Chem. 101, 445, 480 (1922).

<sup>40a)</sup> J. S. Beekley en H. S. Taylor, J. Phys. Chem. 29, 942 (1925).

adsorptie waar; een verzadigd oppervlak van een bepaald zilverjodide precipitaat bevatte slechts 0.0046 millimolen geadsorbeerd zilveracetaat en 0.0015 millimolen zilvernitraat. — Het probleem is van fundamenteel belang voor het vormen van een goed begrip der adsorptie aan ionenroosters. Indien inderdaad de adsorptie der verschillende zilverzouten aan zilverjodide, verschillend is, zal men moeten aannemen, dat de anionen niet alleen door de primair geadsorbeerde zilverionen mee naar het oppervlak worden getrokken, doch dat ook de vreemde anionen door de vrije zilverionen in het roosteroppervlak primair worden geadsorbeerd. De mate dezer primaire anionenadsorptie zal waarschijnlijk door de oplosbaarheid van hun zilverzouten en door hun deformeerbaarheid worden bepaald. (Voor het verschil tusschen primaire en secundaire adsorptie vergelijk het volgende hoofdstuk.)

Ook de resultaten van Sven Odén<sup>40b)</sup> over de adsorptie van zouten door bariumsulfaat, zijn niet eenvoudig te interpreteren. Hij precipiteerde het bariumsulfaat door 0.2 n bariumrhodanide met ammoniumsulfaatoplossing te mengen, en waschte het neerslag uit, tot het geleidingsvermogen van het waschwasser constant was. De suspensie werd met verdunde zoutoplossingen geschud, en na het neerslag door centrifugeeren te hebben afgescheiden, bepaalde hij het concentratieverschil vóór en na de adsorptie met behulp van een interferometer. Odén vond nu, dat de adsorptie van bariumzouten in de volgende orde afnam:

nitraat > rhodanide > acetaat.

Een aequivalente adsorptie van de zouten bij dezelfde bariumionenconcentratie in de oplossing werd dus niet gevonden. Eigenaardig is bovendien de relatief sterke adsorptie van het rhodanide-ion. H. B. Weiser en J. L. Sherrick<sup>40c)</sup> hadden n.l. bij nauwkeurige analyses gevonden, dat rhodanide ongeveer acht maal minder dan chloride en bijna veertig maal minder dan nitraat werd geadsorbeerd. (In werkelijkheid bepaalden W. en S. niet de adsorptie, doch de occlusie dezer ionen door bariumsulfaat; ze schreven de insluiting echter aan een adsorptie toe.)

Buitengewoon merkwaardig in de resultaten van Odén is, dat kaliumsulfaat niet door bariumsulfaat wordt geadsorbeerd. Men zou toch verwachten, dat dit neerslag een preferente adsorptie voor zouten, die een met het neerslag gemeenschappelijk ion —  $Ba^{++}$  of  $SO_4^{=}$  — bevatten, zou uitoefenen. Een mogelijke verklaring van de conclusie, dat kaliumsulfaat niet door bariumsulfaat geadsorbeerd wordt, is, dat Odén bij de precipitatie een overmaat sulfaat gebruikt, en dat het geadsorbeerde sulfaat bij uitwassen niet of onvolledig verwijderd wordt. Neutrale zouten, zooals ammoniumnitraat, kaliumnitraat, strontiumnitraat en kaliumjodide worden volgens Odén niet merkbaar door bariumsulfaat geadsorbeerd. Dit resultaat wordt echter niet door de uitvoerige onderzoeken van M<sup>lle</sup> L. de Broeckère<sup>40d)</sup> bevestigd. Zij vond een aequivalente adsorptie van kationen en anionen van zouten, welke noch barium-, noch sulfaat-ionen bevatten.

<sup>40b)</sup> Sven Odén, Arkiv Kemi Mineral. Geol. 7, No 26 (1920).

<sup>40c)</sup> H. B. Weiser en J. L. Sherrick, J. Phys. Chem. 21, 315 (1917).

<sup>40d)</sup> A. Pinkus en L. de Broeckère, J. chim. phys. 25, 605 (1928); de Broeckère, ibid. 26, 250 (1929), 27, 543 (1930).

Uit het bovenstaande blijkt dus, dat uitvoerigere onderzoeken over de adsorptie aan zuivere neerslagen zeer gewenscht zijn. \*) Indien de resultaten van Beekley en Taylor en die van Sven Odén juist blijken te zijn, is het beeld der adsorptie van zouten, welke een rooster-ion bevatten, niet zoo eenvoudig, als wij uit het verband tusschen adsorptie en thermodynamischen potentiaal zouden verwachten.

#### Samenvatting:

1. Met behulp van een kinetische beschouwing is aan te toonen, dat een ionenrooster zijn eigen ionen adsorbeert, wanneer deze in overmaat in de oplossing aanwezig zijn. Slechts bij een bepaalde roosteranionen- of kationen-activiteit in de oplossing is de thermodynamische potentiaal gelijk aan nul.

2. De meting van den thermodynamischen potentiaal van een ionenrooster opent een uitgebreid en nieuw veld voor de potentiometrische bepaling van willekeurige ionenactiviteiten in een oplossing.

3. De resultaten van Beekley en Taylor over de nieuw veld voor de potentiometrische bepaling van ciaal die van Sven Odén over de adsorptie van bariumzouten en kaliumsulfaat door bariumsulfaat zijn niet op een eenvoudige manier te interpreteren.

## CHEMISCHE KRINGEN.

*Chemische Kring Batavia.* Op 31 Maart heeft Dr. B. J. Krijgsman uit Buitenzorg in de scheikunde-college-zaal van de Geneeskundige Hoogeschool voor den Kring een voordracht gehouden over „Permeabiliteit van niet-levende membranen”, gelijkloidend aan die, indertijd te Buitenzorg gehouden, waarvan een verslag reeds is opgenomen in het Chem. Weekblad van dit jaar op blz. 14.

Verder sprak Prof. Dr. Kurt H. Meyer (Ludwigshafen a. R.) op 6 April „Ueber den Feinbau der Eiweisskörper und anderer Naturstoffen”, waarvan een verslag hier volgt:

Mit der Erforschung der Zusammensetzung der lebenden Wesen beschäftigen sich zwei Wissenschaften: Die Morphologie und die Chemie. Die Morphologie kann die Struktur eines Organs soweit auflösen, wie das Auflösungsvermögen des

Mikroskopes reicht: also bis etwa  $\frac{1}{10000}$  mm. In welcher

Weise sich die kleinsten mikroskopisch sichtbaren Elemente, z.B. Chromosomen oder Bakterien aus Atomen und Molekülen zusammensetzen darüber konnte die Morphologie wegen der Unvollkommenheit ihrer Methoden bisher nichts aussagen. Diese Frage war ein Object chemischer Forschung und chemisch-analytischer Arbeit. Aber die Chemie kann zwar die procentische Zusammensetzung ergründen, aber auch sie kann die Art, wie sich Atome zum sichtbaren Bilde gruppieren nicht erforschen. In letzter Zeit liessen sich Brücken zwischen beiden Wissenschaften schlagen: die Chemie und Physik entwickelten nämlich genaue morphologische Vorstellungen vom Bau der Moleküle. Fettsäure-moleküle zum Beispiel sind Fäden oder Ketten, 0.4 millionstel mm dick und ca. 3 millionstel mm lang. Gewisse Beobachtungen sprechen dafür, dass sie in den Markscheiden der Nervenfasern in ihrer Längsrichtung quer zur Nervenachse angeordnet sind und dass man ihre Lagerung in allen sonstigen fetthaltigen Organen auch wird bestimmen können. Die Moleküle des wichtigsten pflanzlichen Kohlehydrates, der Zellulose, sind besonders lange Ketten von 0.6 millionstel

\*) Noot bij de correctie: Recente proeven, welke in ons laboratorium zijn gedaan over de adsorbeerende eigenschappen van calciumoxalaat (monohydraat), bevestigen de conclusies van Beekley en Taylor min of meer. De adsorptie der oxalaten neemt in de volgende orde af:  $Mg > Na > NH_4 > K$ , terwijl de oplosbaarheid der corresponderende oxalaten in de gegeven volgorde toeneemt.

mm Dicke und 60 millionstel mm Länge, die im Faden parallel zur Fadenachse angeordnet sind. Genau 100 Jahre nach der Entdeckung Braconnots, dass die Zellulose sich in Traubenzucker spalten lässt, konnten Chemie und Physik die Art der Bindung der Zuckerreste und die genaue Position der Atome, Zuckerreste und Moleküle in der Zellstofffaser bestimmen.

Eiweissmoleküle sind lange biegsame Fädchen van 0.4 bis 0.8 millionstel mm Dicke und einer Länge bis zu ca. 60 millionstel mm. Sie sind in faserigen Gebilden, wie Sehne oder Seide entlang der Fadenachse angeordnet. Die Form der Eiweissketten kann wechsell. Ist das omgebende Medium neutral (isoelektrisch) gegenüber dem Eiweiss, so ist die Eiweisskette zusammengeroilt, weil die seitlich an ihr befindlichen basischen oder sauren Gruppen sich anziehen. Ist das Medium alkalisch oder sauer, so streckt sich die Eiweisskette. Diese Formänderung spielt waarschijnlijk eine entscheidende Rolle bei dem Vorgang der Muskelkontraktion.

Die Erkenntnis anderer Eigenschafien der langen Moleküle, z.B. der innermolekularen Wärmebewegung wird ebenfalls von Bedeutung bei der Aufklärung biologischer Vorgänge sein.

\* \* \*

*Bredasche Chemische Kring.* Op 26 April sprak Dr. E. H. Reerink uit Eindhoven over: „Nieuwe onderzoekingen over vitamine D”.

Spreker begon met het vitamine D te definiëren als de stof, welke aanwezigheid in het voedsel noodzakelijk is, om rachitis te voorkomen of te genezen. De enkelvoudigheid van het vit. D. staat van te voren geenszins vast. Bij het onderzoek naar de anti-rachitische werking van preparaten maakt men gebruik van voederproeven met rachitische ratten, waarbij de gezingsnelheid bepaald wordt. Dit kan geschieden met de line-test of door Röntgenfoto's van de beenderen. Zodoende is in 1927 ontdekt, dat bij de bestraling van ergosterine met uviollicht een zeer sterk anti-rachitisch werkzame stof ontstaat. Het ergosterine van de formule  $C_{27}H_{44}OH$  is dus de moederstof van het vit. D. Het komt o. a. voor 2% in gist voor.

Ergosterine kan op vele manieren geïsomeriseerd worden; er zijn thans 19 gekristalliseerde isomeren van bekend, maar slechts één ervan heeft de eigenschafien van het vit. D. Bij het onderzoek naar de vorming van vit. D uit ergosterine door bestraling met uviollicht zijn door spr. en zijn medewerkers de absorptiespectra der bestaande producten in het ultraviolet als richtsnoer genomen. Het bleek daarbij, dat bij deze bestraling een gecompliceerd gebeuren plaats grijpt, dat tenslotte als volgt opgehelderd is kunnen worden: door bestraling met licht van de lange golflengte 310—280  $\mu\mu$  ontstaat een stof L, die de eigenschafien van het vit. D. in buitengewoon versterkte mate bezit. Bij te lange bestraling verdwijnen deze eigenschafien weer, terwijl deze stof L ook uiterst gevoelig voor zuurstof is. Bestraling met de korte golflengte 253.7  $\mu\mu$  laat uit ergosterine een stof S ontstaan, die de anti-rachitische werking mist. Tevens ontstaat ook iets L.

Later is gebleken door vergelijking met de resultaten van Duitse (Windaus) en Engelsche (Bourdillon) onderzoekers, dat de stof L nog niet geheel zuiver vit. D. was, maar nog een mengsel met één of meer andere ergosterine-isomeren. Het calciferol van Bourdillon en het vit. D<sub>2</sub> van Windaus hebben een ongeveer 2 × zoo sterke werking als de stof L. Tenslotte gelukte het spr., zijn stof L. ook te splitsen in dit 2 × sterker werkzame bestanddeel en een ander nog onbekend isomeer. Intusschen staat het nog niet met zekerheid vast, dat het thans geïsoleerde isomeer inderdaad 100%-ig vitamine D is.

Deze boeiende voordracht werd met diverse lantaarnplaatjes verduidelijkt. In de pauze en na de lezing had spr. vele vragen te beantwoorden, waaruit ondubbelzinnig de groote belangstelling van het gehoor voor dit terrein van wetenschap, waarop de Hollandsche onderzoekers zoo'n prominente plaats innemen, sprak.

\* \* \*

*Haagsche Chemische Kring.* In de vergadering van 26 April j.l. hield Prof. Dr. P. E. Verkade (Rotterdam) de aangekondigde lezing „Onderzoekingen over de vetafbraak in het organisme, mede in verband met diabetes”.

De spreker bracht in de eerste plaats in herinnering hetgeen op een lezing, welke ruim een jaar geleden op dezelfde plaats was gehouden, werd medegedeeld over de afbraak van even en oneven vetten. Vervolgens werden de resultaten besproken van onderzoekingen, verricht op een tweetal proefpersonen, met het synthetisch bereide triglyceride van undekaanzuur. Als merkwaardigste feit kwam hiërby naar voren de uitscheiding in de urine bij gebruik van dit „undekavet” van groote hoeveelheden undekaandizuur. Aangetoond kon worden, dat naast den klasiëken weg der  $\beta$ -oxydatie, een andere weg voor de vetafbraak

beschikbaar is. Hiërby wordt eerst de eindstandige methylgroep van het vetzuurmolecuul tot een carboxylgroep geoxydeerd, waarna tweezijdige  $\beta$ -oxydatie plaats vindt. Naast undekaandizuur kon uit de urine ook heptaandizuur (pimelinezuur) geïsoleerd worden. De beteekenis dezer vondst voor de physiologische chemie der vetten werd vervolgens uitvoerig besproken.

Aan de zeer geanimeerde discussie namen ook enkele medici, die aan de uitnodiging, om deze vergadering bij te wonen, hadden gevolg gegeven, deel.

\* \* \*

*Haarlemsche Chemische Kring.* In de bijeenkomst van 20 April j.l. hield de heer W. L. A. Warnier na afloop der huis-houdelijke vergadering een causerie over „Verfkeuring”.

De spr. zette uiteen, dat het zijn bedoeling was, alleen te spreken over de keuring van bereide verven. Twee opvattingen omtrent verfkeuring werden besproken en toegelicht: n.l. de oude opvatting, waarbij door den verbruiker de samenstelling der verven wordt aangegeven en de nieuwe, die alleen vraagt naar de praktische bruikbaarheid — ongeacht de samenstelling — en naar middelen zoekt, meest physische, om zich van de bruikbaarheid en zoo mogelijk van de duurzaamheid der verven te overtuigen. Ook wanneer men zich op het eerste standpunt stelt, heeft het onderzoek naar de physische eigenschafien zin, terwijl de verbruiker, door de grondstoffen aan te geven, blijk geeft van bepaalde verwachtingen omtrent de duurzaamheid.

Door den spr. werden de voordéelen van beide opvattingen in het licht gesteld, terwijl er ook op gewezen werd, dat de z.g. „snelkeuring” niet zonder meer in de plaats mag komen van de ervaringen, die men pas na langen tijd in de praktijk, onder uiteenloopende weers- en andere invloeden, kan verkrijgen.

Van enkele onderzoekingsmethoden, welke tegenwoordig bij het verfonderzoek aan de orde komen, werden de beginselen aangeduid, waarbij ook het gebruik van den „cryptometer” werd aanbevolen.

De spr. eindigde met belangstelling te wekken voor de vraag, of het impregneeren van hout met lijnolie — vooral voor buitenwerk — aanbeveling verdient; ten eerste ter bescherming van het hout wanneer het bloot komt, om de aanhechting van de verf op het hout te vergrooten en daardoor de duurzaamheid van het verfwerk te verhoogen.

Een levendige discussie volgde, waarna de Voorzitter den spreker dank bracht voor zijn uiteenzetting.

\* \* \*

*Leidsche Chemische Kring.* Vergadering op Donderdag 19 Mei, in het Organisch-chemisch Laboratorium Hugo de Grootstraat 25. Spreker: Prof. Dr. Ir. H. ter Meulen. Onderwerp: Nieuwe methoden voor elementairanalyse. Alle belangstellenden zijn welkom.

## PERSONALIA, ENZ.

Aan de Universiteit van Amsterdam is geslaagd voor het doctoraal-examen wis- en natuurkunde, hoofdvak chemie, mejuffrouw M. L. Wackers.

\* \* \*

Aan de Technische Hoogeschool te Delft is geslaagd voor het examen voor scheikundig ingenieur de heer H. H. Ph. Backer.

\* \* \*

Aan de Universiteit te Groningen zijn geslaagd: voor het doctoraalexamen wis- en natuurkunde, hoofdvak chemie, de heer J. Schrage; voor het candidaatsexamen wis- en natuurkunde F de heer Th. R. de Vries.

\* \* \*

Aan de Universiteit te Leiden zijn geslaagd: voor het doctoraalexamen wis- en natuurkunde, hoofdvak pharmacie, mevrouw M. J. Hoeffgen; voor het candidaatsexamen wis- en natuurkunde F de heeren H. J. Boorsma en W. L. C. Veer, voor het candidaatsexamen wis- en natuurkunde L mejuffrouw J. van der Burg en de heer L. F. C. Hofman.

\* \* \*

*Prijzuraag.* Overeenkomstig artikel 84 der H.O.-wet worden de studeerenden aan een der Nederlandsche instellingen voor hooger onderwijs uitgenodigd hun krachten te beproeven aan de behandeling van het navolgende onderwerp, opgegeven door den senaat der Leidsche Universiteit.

De faculteit der wis- en natuurkunde verlangt een berekend overzicht van de methoden van verven, welke in vroegere eeuwen in de Leidsche textiel-industrie werden toegepast.

De antwoorden, gesteld in de taal der vraag en geteekend met een spreuk worden in tikschrijft toegezonden aan het bestuur van den senaat der universiteit vóór 1 Mei 1933, vergezeld van een verzegeld briefje, dat dezelfde spreuk tot opschrift heeft en naam en adres der schrijvers bevat. Op den derden Maandag van de maand September 1933 wordt het oordeel der faculteit over de ingekomen verhandelingen bekend gemaakt en aan den schrijver van het antwoord, dat door de faculteit bekrond werd, de gouden eere-penning uitgereikt.

\* \* \*

Bij Kon. Besluit van 22 April is, in verband met de opheffing van de Onderwijsafdeeling van de Rijksschool voor de klei- en aardewerkindustrie te Gouda, het stichtingsbesluit van die instelling van 1 April 1921 no. 37 in diër voege gewijzigd, dat thans bepaald is, „dat te Gouda gevestigd zal zijn een Rijksproefstation en voorlichtingsdienst ten bate van de klei- en aardewerkindustrie”. De naam: Rijksschool voor de klei- en aardewerkindustrie, is derhalve komen te vervallen.

\* \* \*

*Toegepast natuurwetenschappelijk onderzoek.* Bij Kon. Besluit van 22 April 1932, No. 15, is bepaald, dat de wet van 30 October 1930 (Stbl. no. 416), tot regeling van het toegepast natuurwetenschappelijk onderzoek, en het Kon. Besluit van 16 September 1931 (Stbl. no. 401), tot uitvoering van de artikelen 5, 11 en 13 van die wet, met ingang van 1 Mei 1932 in werking zullen treden.

Bij de Nederlandsche Centrale Organisatie voor toegepast natuurwetenschappelijk onderzoek, welke daardoor met ingang van dienzelfden datum is ingesteld, zijn bij de Kon. Besluiten van 22 April 1932, nos. 4, 11, 16, 21, 30, 33 en 35, benoemd:

op de voordracht van den Minister van Onderwijs, Kunsten en Wetenschappen, tot leden van het bestuur: prof. dr. F. A. F. C. Went, hoogleeraar aan de Rijksuniversiteit te Utrecht, en ir. J. E. F. de Kok, directeur van de Bataafsche Petroleum-nijverheid en handel, te 's-Gravenhage; tot gedelegeerde van minister: P. Visser, chef van de afdeeling Kunsten en Wetenschappen van zijn departement, en tot diens plaatsvervanger mr. J. K. van der Haagen, commies aan zijn departement;

op voordracht van den Minister van Binnenlandsche Zaken en Landbouw, tot leden van het bestuur: prof. dr. J. H. Aber-son, oud-hoogleeraar aan de Landbouwhoogeschool te Wageningen, en dr. F. E. Posthuma, oud-minister van landbouw, nijverheid en handel, te 's-Gravenhage; tot gedelegeerde van den minister: ir. D. S. Huizinga, chef van de eerste afdeeling van de Directie van den Landbouw van zijn departement, en tot diens plaatsvervanger J. J. Wevers, referendaris bij zijn departement;

op de voordracht van den Minister van Arbeid, Handel en Nijverheid, tot leden van het bestuur: prof. dr. H. R. Kruyt, hoogleeraar aan de Rijksuniversiteit te Utrecht en J. Schouten, lid van de Tweede Kamer der Staten-Generaal, te Rotterdam; tot gedelegeerde van den minister: dr. H. M. Hirschfeld, directeur-generaal van Handel en Nijverheid, en tot diens plaatsvervanger: F. K. J. Heringa, hoofd der afdeeling Handel en Nijverheid van zijn departement;

op de voordracht van den Minister van Waterstaat tot leden van het bestuur: prof. ir. I. P. de Vooyo, directeur van de N.V. Algemeene Kunstzijde-Unie te Arnhem, en dr. ir. Th. van der Waerden, lid van de Tweede Kamer der Staten-Generaal, te Laren (N.-H.); tot gedelegeerde van den minister: ir. M. H. Damme, directeur-generaal der posterijen, telegrafie en telefonie, en tot diens plaatsvervanger: dr. ir. J. A. Ringers, directeur-generaal van den Rijkswaterstaat;

op de voordracht van den Minister van Defensie tot leden van het bestuur: prof. dr. W. H. Keesom, hoogleeraar aan de Rijksuniversiteit te Leiden, en Ch. J. I. M. Welter, oud-minister van Koloniën en oud-vice-president van den Raad van Nederlandsch-Indië, te 's-Gravenhage; tot gedelegeerde van den minister: M. Raaymaakers, generaal-majoor der genie, hoofd van de Vde afdeeling van zijn departement, inspecteur der genie, en tot diens plaatsvervanger: H. L. van Roijen, majoor der genie, werkzaam bij de Vde afdeeling van zijn departement;

op de voordracht van den Minister van Koloniën tot leden van het bestuur: prof. dr. G. van Iterson Jr., hoogleeraar aan de Technische Hoogeschool te Delft, en ir. P. A. Roelofsen, oud-directeur van het Departement van Gouvernementsbedrijven in Nederlandsch-Indië, te Bilthoven; tot gedelegeerde van den minister: ir. J. E. Inckel, directeur van het technisch bureau bij zijn departement, en tot diens plaatsvervangers: ir. H. Freydanck Oesinger en ir. A. Guyot van der Ham, hoofd-ingenieurs bij het technisch bureau van zijn departement;

op de voordracht van den Minister van Financiën tot plaatsvervanger van zijn gedelegeerde: mr. L. A. Ries, administrateur bij zijn departement (mr. dr. A. van Doorninck, thesaurier-generaal bij het Departement van Financiën, is ambtshalve gedelegeerde van den Minister van Financiën).

\* \* \*

Wij ontvingen: Archief voor de Suikerindustrie in Nederlandsch-Indië, deel 3, no. 7: Eindstaat 1931 der brandstofcontrole; 21ste jaarverslag (1931) van de Koninklijke Vereeniging „Koloniaal Instituut”; Berichten no. 67 en 68 van de afd. Handelsmuseum van het Koloniaal Instituut: Verdere waarnemingen over de samenstelling van Derris-wortel of Akar toebe; De Surinaamsche sinaasappel als zomervrucht op de Nederlandsche markt; Verslag van den Keuringsdienst van Waren voor het keuringsgebied Amsterdam over 1931.

#### TER BESPREKING ONTVANGEN BOEKEN

(aanvragen te richten tot de redactie).

- O. Dammer, Chemische Technologie der Neuzeit, 2. Band, 2. Aufl.: Metall- und Legierungskunde, Oberflächenschutz der Metalle, Die Vorbereitung der Erze zur Verhüttung, Stuttgart, Ferd. Enke, 1929—1932, 876 blz.
- G. Florence et J. Enselle, Les problèmes de la biochimie moderne. Paris, G. Doin & Cie., 1932, 312 blz.
- M. Haïssinsky, L'atomistique moderne et la chimie. Paris, G. Doin & Cie., 1932, 386 blz.
- Verhandlungen der sechten Kommission der Internationalen Bodenkundigen Gesellschaft, Teil A redigiert von Otto Fauser. Groningen, 1932, 341 blz.
- H. A. Gardner, The economics of paint. Philadelphia, American Society for Testing Materials, 1931.
- Chemical engineering and chemical catalogue, 8th ed. London, Leonard Hill, 1932, 372 blz.
- M. Dolch †, Die Untersuchung der Brennstoffe und ihre rechnerische Auswertung. Halle, W. Knapp, 1932, 236 blz., 33 afb.
- A. Hahn, Grundriss der Biochemie für Studierende, 2. umgearb. Aufl. Stuttgart, Ferd. Enke, 1932, 260 blz.
- A. Pulle, Flora of Surinam, Vol. II: Euphobiaceae, Rhamnaceae, Monimiaceae, 112 blz., Vol. III: Malvaceae, Bombacaceae, Sterculiaceae, Tiliaceae, Elaeocarpaceae, 64 blz. Amsterdam, Koloniaal Instituut, 1932.

#### CORRESPONDENTIE, ENZ.

Men vraagt in welke fabrieken hier te lande *moutextract* wordt gemaakt.

\* \* \*

*Zeer beknopte* verhandelingen kunnen *spoedig* worden geplaatst; de andere worden, zooveel mogelijk in de volgorde van ontvangst, opgenomen naar mate de ruimte het toelaat.

\* \* \*

*Rec. trav. chim.* Zooals men weet, verschijnt dit tijdschrift niet op 15 Aug. en 15 Sept. Hetgeen dus niet meer in de aflevering van 15 Juli kan worden opgenomen, moet tot die van 15 October blijven liggen. *Spoedige* inzending van het voor eerstgenoemde aflevering bestemde is dus aan te bevelen, vooral indien het handschrift nog vertaald moet worden.

\* \* \*

*Afleveringen Rec. trav. chim. en Chem. Weekblad.* Afleveringen (en deelen) van deze tijdschriften, welke men niet wensch te bewaren, gelieve men te zenden aan het Redactie-bureau, Leiden, Zoeterwoudsche Singel 18.

#### VRAAG EN AANBOD.

*Ter overneming gevraagd:*

F. M. Jaeger, Lectures on the principle of symmetry, Amsterdam, laatste druk.

Registers Chem. Weekblad 1904 en 1905.

*Ter overneming aangeboden:* /

Muspratt's Chemie, 11 deelen.

Dammer, Chemische Technologie der Neuzeit, 5 deelen.

Meyer—Jacobson, Lehrbuch der org. Chemie, 3. d.