

# CHEMISCH WEEKBLAD

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

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

*Redactie-Commissie:* Dr. A. Bloemen, Dr. G. de Bruin, Dr. C. A. Lobry de Bruyn, Dr. G. C. A. van Dorp en Dr. J. W. Terwen (secretaris).

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

INHOUD: Mededeelingen van het Secretariaat der Nederlandsche Chemische Vereeniging. — Onderwijs-Commissie. — Aangeboden betrekkingen, werk, subsidies, enz. — Mej. dra. C. H. Mac Gillavry, Activeeringsenergie. — Boekaankondigingen. — Chemische kringen. — Personalía, enz. — Correspondentie, enz. — Gevraagde betrekkingen. — Plaatsing in werkverschaffing door bemiddeling der Commissie voor Tewerkstelling en Crisisfonds. Tijdschriftenlijst. — Vraag en aanbod. — Erratum.

MEDEDEELINGEN VAN HET SECRETARIAAT DER NEDERLANDSCHE CHEMISCHE VEREENIGING  
(Willem Witsenplein 6, 's-Gravenhage, telefoon 774520).

## Nieuwe leden.

De in het Chemisch Weekblad van Zaterdag 1 Augustus 1936 onder 141—142 genoemde candidaat-leden zijn thans aangenomen als gewone leden.

## Veranderingen aan te brengen in de ledenlijst 1936.

(Opgaven voor deze rubriek uitsluitend aan het Secretariaat te zenden).

- Blz. 34: Coumou (Ir. J.), Zierikzee, Varremarkt 458, scheik. b.d. fa. „Zeelandia”.  
 „ 37: Doormaal (Ir. P. M. van), Berkeley, Cal. (U. S. A.), 2515 Piedmont Avenue.  
 „ 42: Gils (Dr. G. E. van), Batavia-C., Java (N. O.-I.), Viosplein-Zuid 7 (Pav.), ass. med. Hoogeschool.  
 „ 55: Kohnstamm (drs. G. A.), Amsterdam-Z., Lekstraat 21III, scheik. b.d. B. P. M.  
 „ 59: Lessen (Mej. Ir. J. W. van) wordt:  
 „ 37: Douwes—van Lessen (Mevrouw Ir. J. W.), zie Douwes (Ir. D. H.).  
 „ 63: Meulen (Prof. Dr. Ir. H. ter), den Haag, Nassaulaan 11.  
 „ 69: Picard (Dr. F. H. J.), Groningen, Loopende Diep 12, dir. chem.-phys. laboratorium.  
 „ 81: Teunissen (Dr. P. H.), Oegstgeest, Emmalaan 15.  
 „ : Thoenes (Dr. Ir. D.), Utrecht, Byronstraat 3, scheik. b. d. N. V. Wegenbouw.  
 „ 92: Zijp (Mej. dra. L. van) wordt:  
 „ 81: Teunissen—van Zijp (Mevr. dra. L.), zie: Teunissen (Dr. P. H.).

## Wie kent het adres van:

P. Meerburg, chem. cand., vroeger Utrecht, Oude Gracht 255bis?  
Met mededeeling zal men den Secretaris zeer verplichten.

\* \* \*

De Secretaris is iederen Maandagmiddag van 1.30 tot 3 uur aan bovenstaand adres te spreken. Het Bureau is in den regel geopend iederen werkdag van 9—12 en van 1.30 tot 4.30 uur, des Woensdags en des Zaterdags van 9—12 uur.

Dr. T. VAN DER LINDEN,  
Hertog Hendriklaan 6,  
Hilversum (telefoon 6255, na 6 u. n.m.).

## Onderwijs-Commissie.

Minimumeisen voor het schriftelijk Eindex. Scheikunde  
H.B.S.B.

De prijs van overdrukken van bovengenoemde eisen (tot nu toe 6 cent per ex.) is met ingang van heden verlaagd tot 5 cent per ex. Men gelieve *uitsluitend* te bestellen door storting of overschrijving van het verschuldigde bedrag op postgirorekening 109368 ten name van Dr. A. L. W. de Gee te Hilversum.

De secretaris der Onderwijs-commissie:  
Hilversum, 28 September 1936. DE GEE.

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

Gevraagd als assistent academisch gevormde chemicus voor het verrichten van het chemische werk, voorkomend bij de onderzoekingen in het Histologisch Laboratorium der Universiteit van Amsterdam. Zie verder de adv. in No. 39.

\* \* \*

Textielonderneming in Twente vraagt voor haar scheikundig laboratorium een academisch gevormde vrouwelijke kracht, in staat leiding te geven en liefst over ervaring beschikkend. Zie verder de adv. in No. 40.

\* \* \*

*Assistent-analyticus.* Ten vervolge op het bericht, opgenomen op blz. 554, 2e kolom, kan worden medegedeeld, dat de uitvoerige oproep ook te vinden is in "The Analyst" van Sept. 1936 (vol. 61, No. 726, p. 585). Aanmeldingen, onder het motto „Assistent Analyst", waaraan uitvoerige inlichtingen over bevoegdheid, ervaring enz. en drie recente getuigschriften zijn toegevoegd, te richten tot Messrs. John Pook & Co., 68, Fenchurch Street, London, E.C. 3.

\* \* \*

Het Laboratorium van de Bataafsche Petroleum-Mij. te Amsterdam, zoekt ter assistentie van afdelingschefs 2 manlijke chemici met middelbare (niet academische) opleiding en grondige kennis van natuurkunde, scheikunde en de Engelsche taal. Leeftijd van 26—34 jaar. Verder wordt vereischt een breede, meerjarige laboratoriumpraktijk, het vermogen om zich snel in nieuwe problemen in te werken en over het door een groep van laboranten verrichte werk kritisch te kunnen rapporteren. Bekendheid met gestandaardiseerde onderzoekingsmethoden op het gebied van olie-producten en afval strékt tot aanbeveling. Zie verder de advertentie in No. 39.

## Volontairsplaatsen door bemiddeling der Commissie voor Tewerkstelling en Crisisfonds.

zie blz. 564.

## Plaatsing in werkverschaffing,

zie blz. 596.

\*\*\*) Men raadplege ook steeds de advertenties.

541.124

## ACTIVEERINGSENERGIE

door

C. H. MAC GILLAVRY.

1. Een chemische reactie tusschen twee of meer moleculen kan slechts dan plaats hebben, als de moleculen zoo dicht bij elkaar komen, dat ze merkbaren invloed van elkaars krachtveld ondervinden. Deze „botsingsafstand” is in het algemeen van de orde  $10^{-8}$ — $10^{-7}$  cm. In een reactiemengsel, dat zich bij matige concentraties met meetbare snelheid omzet, blijkt echter het aantal botsende moleculen zeer veel grooter te zijn dan het aantal reagerende: de fractie der gunstige botsingen is uiterst klein. Er moeten dus nog andere voorwaarden vervuld zijn, opdat de reactie kan intreden.

Zooals bekend neemt de reactiesnelheid in het algemeen buitengewoon snel toe met stijgende temperatuur; daar het aantal botsingen per seconde slechts weinig met de temperatuur verandert, stijgt dus het percentage gunstige botsingen sterk met toenemende T. Arrhenius<sup>1)</sup> vond, dat het verloop tusschen reactieconstante en T weergegeven kan worden door

$$k = A e^{-E/RT}, \dots (1)$$

waarin E praktisch onafhankelijk van de temperatuur blijkt te zijn. De vergelijking (1) kan getoetst worden door  $\log k$  uit te zetten als functie van  $1/T$ . Men verkrijgt een praktisch rechte lijn (fig. 1), waarvan de helling gegeven wordt door

$$\frac{d \ln k}{d(1/T)} = E/R \dots (2)$$

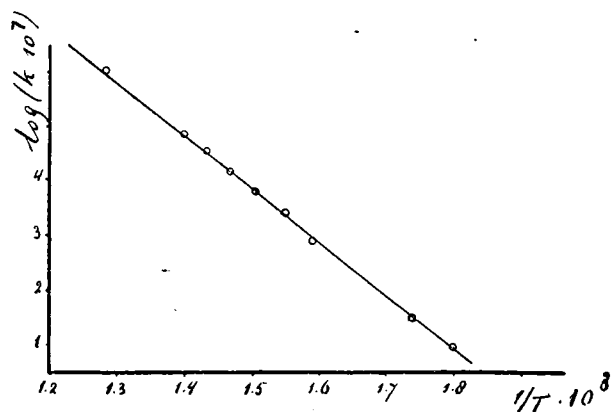


Fig. 1. Invloed van de temperatuur op de ontleding van joodwaterstof. (Hinshelwood, Kinetics).

Arrhenius interpreteerde de verg. (1) door aan te nemen, dat alleen moleculen in een „actieven” vorm tot reactie in staat zijn. In dezen actieven toestand hebben de moleculen een energie, die in het algemeen veel grooter is dan de gemiddelde thermische energie. Daardoor is hun concentratie klein (het aantal moleculen met energie  $\epsilon$  bevat bij statistische verdeling den factor  $e^{-\epsilon/kT}$ ), maar neemt tevens zeer sterk met stijgende temperatuur toe, daar  $\epsilon \gg kT$ . Stelt men nu de reactiesnelheid evenredig met de concentraties dezer actieve moleculen, dan verkrijgt men een exponentieele betrekking tusschen reactieconstante en temperatuur, in overeenstemming met de experimen-

<sup>1</sup> Arrhenius, Z. physik. Chem. 4, 226 (1889).

teele verg. (1). De in deze vergelijking voorkomende grootheid E, de z.g.n. activeeringsenergie, is het verschil tusschen de gemiddelde energie van de reagerende moleculen en de gemiddelde energie van alle moleculen in den begintoestand der reactie<sup>2)</sup>.

2. De vraag is nu hoe we ons die actieve moleculen moeten voorstellen. Zijn slechts bepaalde toestanden van het molecuul actief, voor reactie geschikt, of moeten alle moleculen met energie boven een bepaald minimum als actieve moleculen beschouwd worden?

Een molecuul kan energie in verschillende vormen opnemen: 1. translatie-energie van het zwaartepunt; 2. door het aanslaan van electronen (z.g.n. toestanden volgens Bohr, zooals ook bij atomen voorkomen); 3. energie van de kernen t.o.v. het zwaartepunt: trillings- en rotatie-energie.

Welke vorm komt voor activeering in aanmerking? Dit hangt van het reactieproces af:

a. *Photochemische proeven* worden ingeleid door het opnemen van een lichtquant en een daarmee gepaard gaanden electronensprong. De activeeringsenergie is hier dus „electronenaanslag”-energie. Uit het absorptiespectrum en het photochemisch werkzame frequentiegebied kan men afleiden, welke toestanden van het molecuul bij deze processen actief in chemischen zin zijn. Vaak komt de activeering hier op dissociatie van het molecuul neer: deze verraadt zich in het spectrum als een continu absorptiegebied. Bij de chloorwaterstof- en broomwaterstofvorming komt bijv. het werkzame licht overeen met een aantal absorptiebanden en een daarbij aansluitend continuum van het halogeenspectrum. In het continue absorptiegebied splitst zich het molecuul in een normaal en een „aangeslagen” atoom (atoom in een hooger electronentoestand):  $\text{Cl}_2 + h\nu \rightarrow \text{Cl} + \text{Cl}^*$ . De reactie verloopt dan als volgt:  $\text{Cl} + \text{H}_2 \rightarrow \text{HCl} + \text{H}$ ;  $\text{H} + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{HCl} + \text{Cl}$ , enz. De absorptiebanden beantwoorden aan vorming van aangeslagen moleculen met veel trillingsenergie; of deze laatste direct met waterstof kunnen reageren, of dat ze eerst bij een botsing in twee normale halogeenatomen gedissocieerd worden, is moeilijk uit te maken.

In veel gevallen vertoont het bandspectrum in een chemisch werkzaam frequentiegebied vage, diffuse banden. Dit is o.a. het geval bij de photochemische ontleding van ozon, acetaldehyd, ammoniak,  $\text{NO}_2$ , enz. Dit verschijnsel, *praedissociatie* genaamd, wordt als volgt verklaard<sup>3)</sup>: primair ontstaat bij de opneming van het lichtquant een aangeslagen molecuul, dat echter na zeer korten tijd spontaan uiteenvalt in dissociatieproducten. De levensduur van zoo'n instabielen molecuultoestand is van dezelfde orde als een rotatieperiode ( $\approx 10^{-13}$  sec); de periode van de kerntrillingen is eenige grootteorden kleiner, het molecuul kan dus nog een aantal trillingen uitvoeren voor het uiteenvalt. Daardoor wordt de trilling nog gequantiseerd; de rotatie, die onder deze omstandigheden geen periodieke beweging meer is, niet. In overeenstemming hiermee vindt men in het absorptiespectrum nog wel de banden

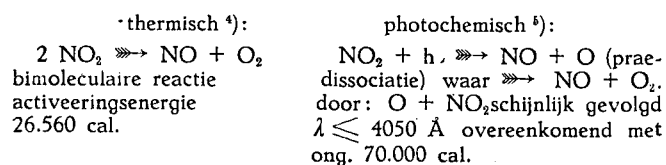
<sup>2)</sup> Tolman, Statistical Mechanics (New York, 1927), p. 260 e. v.

<sup>3)</sup> Zie bijv. Herzberg Z. Physik 61, 604 (1930); ook de artikelen van Henri en Kronig in Leipziger Vorträge 1931.

(trillingsquantiseering!), maar de rotatiefijnstructuur van de banden verdwijnt, de banden worden diffuus.

b. Bij *thermische reacties* kan niet direct langs experimenteelen weg uitgemaakt worden, welke de tusschentoestanden zijn, waarover de reactie verloopt. Wel kan men hier a priori iets over zeggen: bij reacties moeten bestaande chemische bindingen verbroken en nieuwe gevormd worden. Het is aannemelijk, dat deze nieuwe bindingen eerst dan kunnen ontstaan, als de oude geheel of gedeeltelijk opgeheven zijn. De activeeringsenergie zal dus gebruikt worden om de chemische bindingskrachten te verzwakken.

In tegenstelling met de photochemische reacties schijnt *electronenenergie* bij thermische processen in het algemeen niet in aanmerking te komen voor activeering. Dit is o.a. nagegaan door intensieve bestraling met een golflengte overeenkomend met de activeeringsenergie:  $h\nu = hc/\lambda = E$ . Deze bestraling bleek bij een aantal gasreacties (ontleding van  $N_2O_5$ ,  $CO_2$  etc.) geen invloed op de snelheid te hebben, wordt zelfs vaak niet eens geabsorbeerd. Waar zowel de photochemische als de thermische reactie onderzocht zijn, bleek dikwijls het lichtquant veel grooter te zijn dan de activeeringsenergie der thermische reactie en het mechanisme anders; zoo bijv. de ontleding van  $NO_2$ :



(Dat de actieve toestanden bij *thermische* reacties steeds electronentoestanden zouden zijn, die uit den grondtoestand niet door stralingsabsorptie kunnen ontstaan — z.g.n. „verboden overgangen” — is niet aan te nemen.)

Moleculen met groote *trillings-* en *rotatie*energie zullen in het algemeen gemakkelijker kunnen reageren dan moleculen in lage trillings- en rotatietoestanden. Fig. 2 verduidelijkt dit voor een tweeatomig molecuul: in deze figuur is voor één bepaalden electronentoestand de energie  $E$  uitgezet als functie van den kernafstand  $r$ . De laagste kromme geldt voor een niet-roterend molecuul; de hoogere krommen beantwoorden aan rotatietoestanden met opklimmend rotatiequantengetal<sup>6)</sup>. De minima in de krommen geven stabiele molecuultoestanden aan; rechts van de maxima treedt dissociatie op onder uiteenvliegen van de kernen. Bij hogere rotatietoestanden wordt de afstand tusschen minimum en maximum steeds kleiner en dus de binding zwakker. Tenslotte vallen maximum en minimum samen, zoodat het molecuul niet meer bestaanbaar is: de middelpuntvliedende kracht heft de binding op. Trillingstoestanden worden in de potentiaalkrommen aangegeven door horizontale lijnen: vergroting der trillingsenergie verkleint den afstand tot  $D$ ; voorbij de buigpunten  $S$  der krommen neemt bovendien de aantrekkende kracht (= de helling der krommen) af.

*Translatie*-energie van het zwaartepunt kan voor

<sup>4)</sup> Bodenstein en Ramstetter, Z. physik. Chem. 100, 106 (1922); Kassel, Kinetics of Homogeneous Gas Reactions (New York 1932), p. 156.

<sup>5)</sup> Norrish, J. Chem. Soc. 1929, 1158; Proc. Roy. Soc. London A 146, 256 (1934); Henri, Leipziger Vorträge 1931.

<sup>6)</sup> Oldenberg, Z. Physik 56, 563 (1929).

activeering van een monomoleculair proces niet in aanmerking komen wegens de wet van het behoud van impuls. Daarentegen kan men zich voorstellen, dat de hevigheid der botsing bij een bi- of trimoleculaire reactie invloed heeft op de reactiewaarschijnlijkheid. (Omdat daarbij alleen de *relatieve* snelheid der moleculen van belang is, kan men bij botsingsreacties niet van afzonderlijke actieve moleculen spreken, maar moet het heele complex der botsende moleculen als

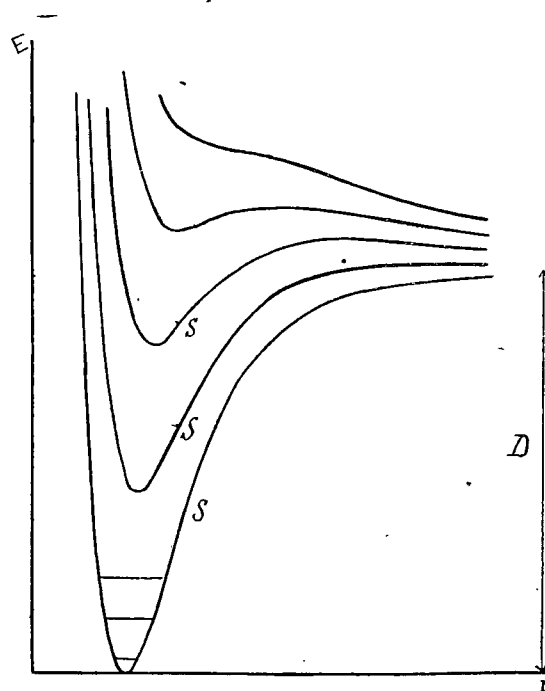


Fig. 2. Potentiaalkrommen van een tweeatomig molecuul voor verschillende rotatietoestanden. De onderste kromme geldt voor een niet-roterend molecuul. De hogere liggende krommen beantwoorden aan toestanden met toenemend rotatiequantengetal.  $D$  = dissociatie-energie = de asymptotische waarde van alle krommen bij oneindig grooten kernafstand  $r$ .

actief of inactief beschouwd worden. Alleen bij monomoleculaire processen behoudt het begrip „actief molecuul” zijn zin, daar het reactieproces zich dan in het geïsoleerde molecuul afspeelt.)

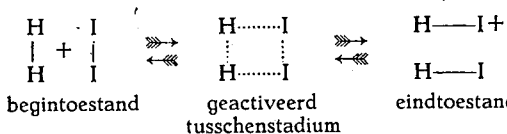
3. Voor volledige kennis van een chemisch proces zou men voor *elken* toestand van het complex der reagerende moleculen de reactiekans moeten berekenen en vervolgens over alle toestanden sommeeren. Dit programma is echter veel te eerzuchtig. Alleen ruwe benaderingen zijn te verwezenlijken, zelfs voor den gastoestand, waar de zaak het eenvoudigst is, omdat hier de reagerende moleculen, resp. molecuulcomplexen, als geïsoleerde systemen beschouwd kunnen worden (geen invloed van oplosmiddel!). Daarom zijn, vaak juist met het oog op hun theoretisch belang, in de laatste tientallen jaren een aantal gasreacties nauwkeurig onderzocht. Bij de interpretatie kan men aan de kinetische gastheorie gegevens ontleenen over aantal botsingen, snelheidsverdeling e.d.; door fysieke methoden — spectraalanalyse, Raman-effect — kan men de verschillende quantentoestanden, waarin de moleculen zich kunnen bevinden, leeren kennen.

Een eerste poging om de absolute waarde van reactieconstanten voor eenige bimoleculaire reacties te berekenen, is onlangs door Dr. Bijvoet in dit tijd-

schrift uitvoerig beschreven<sup>7)</sup>. Voor die berekening is de kennis noodig van de krachten in en tusschen de reagerende moleculen. De quantenmechanica stelt ons principieel in staat, deze te berekenen. Wegens de groote mathematische moeilijkheden is het echter nog slechts gelukt om een eerste benadering te vinden. Men berekent de potentieele energie van het botsingscomplex als een functie van de kernafstanden in het complex. Het blijkt dan inderdaad, dat begin- en eindtoestand van de reactie door een potentiaalwal van elkaar gescheiden zijn; de laagste plaats van dezen wal geeft de minimale energie aan, die het molecuulcomplex moet hebben om te kunnen reageren. Molecuulcomplexen op deze „pas” bevinden zich in den actieven toestand. De reactiesnelheid wordt dan gegeven door het aantal molecuulcomplexen, dat zich per tijdseenheid over de pas van het eene dal naar het andere begeeft<sup>8)</sup>. Is de energie der botsende moleculen niet voldoende om de pas te bereiken, dan werkt alleen de afstoot tusschen de „verzadigde” moleculen en vindt geen reactie plaats.

De moeilijkheid om volgens deze methode quantitative resultaten voor berekening van reactiesnelheden te krijgen, schuilt vooral in de constructie der potentiaalvlakken. Zoolang de daarbij gebruikte benaderingen nog zulke groote fouten aankleven<sup>9)</sup>, geeft deze ongetwijfeld interessante methode hoogstens semiquantitatieve resultaten; wel is op deze wijze een dieper inzicht in het reactiemechanisme verkregen.

De noodzakelijkheid van activeering blijkt een gevolg te zijn van dezelfde quantenmechanische wisselwerking der electronen, die ook de homopolair binding veroorzaakt: ook hierin komt het verzadigbaar karakter der valentiekrachten tot uiting. Echter blijkt het niet noodig te zijn de bestaande bindingen geheel te verbreken, voordat de nieuwe moleculen gevormd kunnen worden; dit is in overeenstemming met het feit, dat de experimenteel gevonden activeeringsenergie steeds kleiner is dan de som der dissociatie-energieën der te verbreken bindingen. In den geactiveerden tusschentoestand zijn dus zoowel de oude als de nieuwe bindingen, zij het in verzwakte mate, aanwezig. Schematisch kan men dit als volgt voorstellen:



activeeringsenergie exper. 38,9 kcal<sup>10)</sup>; berekend 28 kcal<sup>11)</sup>  
(dissociatieenergieën:  $\text{H}_2 = 2\text{H} - 103$  kcal;  $\text{I}_2 = 2\text{I} - 35,4$  kcal).

4. Een potentiaalwal, die activeering vereischt, is niet de eenige belemmering, die zich bij een reactie kan voordoen. Dit blijkt o.a. duidelijk bij reacties van het type  $\text{A} + \text{B} = \text{AB}$ , waarbij zich twee deeltjes (atomen, radicalen of onverzadigde moleculen) tot één combineren. Is AB een tweeatomig molecuul, dan wordt in het algemeen de potentiaal van A en B

als functie van hun onderlingen afstand aangegeven door fig. 2 (onderste kromme: rotatie wordt buiten beschouwing gelaten). Uit de kromme blijkt, dat voor vereeniging van de vrije atomen A en B tot een molecuul in het geheel geen activeering noodig is: van  $r_\infty$  tot  $r_{\text{min}}$  neemt de potentiaal voortdurend af. Toch is het zeer onwaarschijnlijk, dat een atoom A zich bij botsing met B tot een molecuul vereenigt: tijdens een dergelijke botsing moet aan de wet van behoud van energie en impuls voldaan zijn, de beweging van het zwaartepunt blijft voor en na de botsing gelijk. Het gevormde molecuul heeft, behalve de relatieve kinetische energie der atomen vóór de botsing, ook de totale dissociatieenergie D op te nemen. In principe is dit mogelijk, daar een molecuul in quantentoestanden kan voorkomen met energie grootter dan de dissociatieenergie van den grondtoestand. (Van hieruit zou het molecuul door uitstraling of door energie af te geven bij een volgende botsing in een toestand met kleinere energie over kunnen gaan.) Maar de quantentoestanden van het molecuul hebben discrete energiewaarden, terwijl de relatieve translatieenergie van de botsende atomen alle mogelijke waarden kan hebben. Alleen wanneer de relatieve translatieenergie een waarde T heeft, zoodanig, dat  $T + D$  juist gelijk is aan een der discrete energieniveaux van het molecuul, zal een overgang  $\text{A} + \text{B} \rightarrow \text{AB}$  tijdens een bimoleculaire botsing plaats kunnen hebben. Het is dus wel duidelijk, dat een directe vereeniging van twee atomen uiterst onwaarschijnlijk is. Daarom zal recombinatie practisch alleen tot stand komen, wanneer tegelijkertijd nog een derde deeltje aanwezig is, dat de overmaat energie in den vorm van translatieenergie kan opnemen en daardoor het molecuul AB kan stabiliseeren. Wel is het aantal van deze trimoleculaire botsingen klein: het verhoudt zich tot het aantal bimoleculaire als de tijd, waarin zich de twee atomen op een afstand van de orde  $10^{-8}$  cm bevinden, tot den tijd tusschen twee botsingen. De eerste tijd, levensduur van het quasimolecuul, is van de orde van een trillingsperiode, dus  $\sim 10^{-14}$  sec; de tijd tusschen twee botsingen is bij 1 at druk  $\sim 10^{-10}$  sec. Op de 10.000 botsingen is dus slechts één trimoleculaire: toch blijkt experimenteel, dat de vereeniging van atomen tot moleculen tijdens deze zeldzame driebotsingen plaats heeft. Dit is nagegaan bij de vereeniging van waterstof<sup>12)</sup> en van broom-atomen<sup>13)</sup>. Bij dalenden druk neemt het aantal trimoleculaire botsingen sterker af dan dat der bimoleculaire. Dan treedt een ander mechanisme op den voorgrond, nl. vereeniging aan den rand van het reactievat. Men neemt hierbij aan, dat de atomen aan den wand van het vat geadsorbeerd worden, maar wel langs het oppervlak kunnen bewegen en zich zoo met elkaar vereenigen. De directe vereeniging blijft steeds te verwaarloozen te zijn t.o.v. de trimoleculaire of de wandreactie. De betrekkelijk lange levensduur van bijvoorbeeld atomaire waterstof is dus te danken aan het feit, dat de inwendige energie der moleculen gequantiseerd is.

Anders is het bij de vorming van grootere moleculen door associatie van twee radicalen of onverzadigde moleculen. Experimenteel is nl. o.a. bij de

<sup>7)</sup> Bijvoet, Chem. Weekblad 33, 274 (1936), in welk artikel ook de oorspronkelijke litteratuur vermeld is.

<sup>8)</sup> Polanyi, Z. Physik 1, 90 (1920); Brandsma, Diss. Delft 1925; Rec. trav. chim. 47, 94 (1928); Scheffer en Brandsma, Rec. trav. chim. 45, 522 (1926); Eyring, J. Chem. Physics 3, 107 (1935).

<sup>9)</sup> Zie Bijvoet, l.c.

<sup>10)</sup> Kassel, l.c., p. 155.

<sup>11)</sup> Eyring, J. Am. Chem. Soc. 53, 2537 (1931).

<sup>12)</sup> O. a. Steiner, Z. physik. Chem. B 15, 240 (1931); Trans. Faraday Soc. 31, 623 (1935).

<sup>13)</sup> Hilferding en Steiner, Z. physik. Chem. B 30, 399 (1935).

aethaanvorming<sup>14)</sup> uit  $C_2H_4$  en  $H_2$  en bij polymerisatie van isopreen<sup>15)</sup> en butadiën<sup>16)</sup> gevonden, dat deze reacties waarschijnlijk in bimoleculaire processen verlopen. Hoe kan dit verschil met de atoomverenigingsreacties verklaard worden? Bij deze polymerisaties gaat het om de vorming van een uit veel atomen bestaand molecuul. Hoe groot is het aantal atomen, des te grooter is het aantal trillingsmogelijkheden in het molecuul. Aan elke trillingsvrijheidsgraad beantwoordt een aantal discrete energieniveaux, zoodat het aantal quantentoestanden in zoo'n polyatomair molecuul veel grooter is dan bij een tweeatomig molecuul. De werkelijke ligging van de energieniveaux is bij deze groote moleculen in het algemeen niet bekend. Alleen bij de associatiereactie  $C_2H_4 + H_2 \rightarrow C_2H_6$  kent men de frequenties der normaaltrillingen van het reactieproduct aethaan<sup>17)</sup>. De vrijkomende energie bij vereeniging van  $C_2H_4$  en  $H_2$  is ongeveer 100.000 cal<sup>18)</sup>. De gemiddelde afstand tusschen de niveaux is bij die totale energie van de orde  $10^{-4}$  tot  $10^{-5}$  cm<sup>-1</sup> ( $1$  cm<sup>-1</sup>  $\approx$  3 cal; 1 trillingsquant  $\approx 10^3$  cm<sup>-1</sup>). Daarbij komt, dat de quantenvoorwaarden niet oneindig streng zijn: hoe korter de levensduur van een toestand, hoe meer speling er is in de energie. Nu zijn de aethaanmoleculen direct na hun ontstaan in een instabielen toestand; zij kunnen weer in aethyleen en waterstof uiteenvallen. De levensduur  $\tau$  van zoo'n actief  $C_2H_6$ -molecuul is ongeveer bekend: uit het onderzoek van de tegengestelde reactie, de monomoleculaire ontleding van  $C_2H_6$ , blijkt<sup>19)</sup>, dat  $\tau$  maximaal  $10^{-6.13}$  sec bedraagt. Daaruit volgt voor de breedte van de energieniveaux ongeveer  $4.10^{-5}$  cm<sup>-1</sup>. Het gebiedje, waarbinnen de energie van zoo'n geactiveerden toestand kan variëren, is dus van dezelfde orde van grootte als de afstand tusschen de opeenvolgende niveaux. Ook bij de producten der genoemde polymerisatiereacties kan men aannemen, dat dit het geval is<sup>20)</sup>. De beperking, die de quantenvoorwaarden aan een vereeniging van twee atomen opleggen, vervalt dus bij grootere moleculen: in het betreffende energiegebied kan het molecuul evenals het botsingscomplex practisch alle mogelijke waarden aannemen. Of de reactie werkelijk plaats vindt, zal nog van de omstandigheden der botsing afhangen. Ten eerste blijken deze reacties — in tegenstelling met de vereeniging van twee atomen — activeeringsenergie noodig te hebben; dit is te verwachten (zie § 3), daar de combineerende deeltjes geen vrije valentie hebben. Bovendien zijn niet alle botsingen met voldoende energie werkzaam. Waarschijnlijk moet de ruimtelijke configuratie der combineerende deeltjes t.o.v. elkaar eenigszins met de rangschikking der atomen in het te vormen molecuul overeenstemmen („sterische factor”<sup>21)</sup>).

<sup>14)</sup> Pease, J. Am. Chem. Soc. 54, 1876 (1932).

<sup>15)</sup> Vaughan, *ibid.* 54, 3863 (1932).

<sup>16)</sup> Vaughan, *ibid.* 55, 4109 (1933).

<sup>17)</sup> Teller en Topley, J. Chem. Soc. 1935, 885; Eucken en Parts, Z. physik. Chem. B 20, 184 (1933). Bartholomé en Sachsse, *ibid.* 30, 40 (1935).

<sup>18)</sup> Sachsse, Z. physik. Chem. B 31, 87 (1936).

<sup>19)</sup> Marek en Mc. Cluer, Ind. Eng. Chem. 23, 878 (1931); Sachsse, *l.c.*

<sup>20)</sup> Kassel, J. Am. Chem. Soc. 53, 2143 (1931).

<sup>21)</sup> Zie voor de semi-quantitatieve verklaring van deze sterische factoren: Rice en Gershinowitz, J. Chem. Physics 2, 853 (1934); Bawn, Trans. Faraday Soc. 31, 1536 (1935).

5. *Monomoleculaire reacties.* Tot voor ongeveer tien jaar was de ontleding van  $N_2O_5$  de eenige bekende gasreactie, welke volgens de eerste orde, d.i. evenredig met den druk verloopt. Sindsdien is echter gebleken, dat een aantal, meest organische, verbindingen monomoleculair ontleedt. Ondanks het vrij groote experimenteele materiaal is men het over de verklaring van deze reacties van de eerste orde nog niet in alle opzichten eens. Monomoleculaire ontledingen worden practisch uitsluitend gevonden bij moleculen, die uit veel atomen bestaan: azoverbindingen, aldehyden, aethers enz. De theoretische behandeling hiervan is natuurlijk buitengewoon ingewikkeld: bijv. zou bij de constructie van een potentiaalvlak volgens § 3 de energie berekend moeten worden als functie van alle onderling onafhankelijke atoomafstanden. In vele gevallen treden volg- en nevenreacties op: welke deze reacties, of zelfs het primaire proces, zijn, is meestal onbekend. De activeeringsenergie is in het algemeen groot, omstreeks 40.000 tot 60.000 cal. Daardoor kunnen de reacties alleen bij hooge temperatuur en — wegens de snelle toeneming — over een betrekkelijk klein temperatuurgebied gemeten worden. Het is dus geen wonder, dat de theorie der monomoleculaire processen onder deze omstandigheden heel schematisch is.

Oorspronkelijk werd aangenomen, dat de moleculen geactiveerd worden door de evenwichtsstraling (z.g.n. zwarte straling, die uitsluitend een functie van de temperatuur is). Het aantal per tijdseenheid geactiveerde, dus ook het aantal reagerende moleculen, zou dan evenredig zijn met de concentratie en de stralingsdichtheid. Deze laatste is volgens de wet van Planck evenredig met  $(e^{h\nu/kT} - 1)^{-1}$  of, voor groote  $h\nu/kT$ ,  $\approx e^{-h\nu/kT}$ . De zoo berekende reactiesnelheid is dus evenredig met  $n e^{-h\nu/kT}$ , in overeenstemming met het experiment.

Deze even eenvoudige als elegante stralingstheorie kon zich echter niet handhaven: Ten eerste bleek de stralingsdichtheid te klein om de gevonden snelheden te kunnen verklaren<sup>22)</sup>. Dat bestraling met de golflengte, overeenkomende met de activeeringsenergie, geen invloed heeft op de reactiesnelheid, is reeds in § 2 vermeld. Vooral bij  $N_2O_5$  is dit nauwkeurig nagegaan. Ook licht van naburige absorptielijnen in het  $N_2O_5$ -spectrum gaf geen grootere reactiesnelheid. Daar de straling dus als bron van activeering vervalt, kunnen de moleculen alleen door onderlinge botsingen voldoende energie voor de reactie krijgen. Lindeman<sup>23)</sup> toonde aan, dat ook bij activeering door een bimoleculair botsingsproces nog heel goed een reactiesnelheid evenredig met de eerste macht van den druk gevonden kan worden. We hebben dan met drie processen te maken: activeering en desactiveering, beide bimoleculair, en het eigenlijke monomoleculaire reactieproces. Neemt men nu aan, dat de tijd tusschen activeering en reactie groot is t.o.v. den tijd tusschen activeering en desactiveering, dan is het verlies aan actieve moleculen door reactie betrekkelijk klein. Daardoor blijft het statistische evenwicht in het gas door de activeerende en desactiveerende botsingen ongeveer gehandhaafd: alle toestanden, ook de actieve, blijven in evenwichtsconcentratie aanwezig, die even-

<sup>22)</sup> Christiansen en Kramers, Z. physik. Chem. 104, 451 (1923); Langmuir, J. Am. Chem. Soc. 42, 2190 (1920).

<sup>23)</sup> Lindemann, Trans. Faraday Soc. 17, 589 (1922).

redig is met de totale concentratie, dus met den druk. Van de actieve moleculen verdwijnt in den tijd  $dt$  een constante kleine fractie door reactie, de reactiesnelheid is dus evenredig met de concentratie der actieve moleculen, dus met den druk: reactie van de eerste orde. Bij dalenden druk wordt de tijd tusschen twee botsingen steeds grooter, terwijl de reactiekans van een actief molecuul onveranderd blijft. De reactiesnelheid is dan niet meer klein t.o.v. de desactiveringingsnelheid. De fractie der actieve moleculen wordt dus kleiner dan bij statistisch evenwicht en de monomoleculaire reactie-, constante" moet afnemen ( $k =$  snelheid/concentratie is evenredig met de fractie der actieve moleculen  $n_a/n$ ). Bij voldoende lagen druk wordt tenslotte de tijd tusschen twee botsingen zoo groot, dat practisch alle geactiveerde moleculen zich omzetten. De snelheid van de reactie wordt dan geheel beheerscht door de activeeringssnelheid. Deze neemt als botsingsproces af met het kwadraat van den druk, de reactie wordt dus tenslotte van de tweede orde. Experimenteel is nu het volgende gevonden: alle reacties, die bij hoogen druk evenredig met de concentratie verlopen, beginnen bij lageren druk langzamer te gaan dan volgens de eerste orde. Het drukgebied, waarin de monomoleculaire constante kleiner begint te worden, ligt bij de meeste reacties in de buurt van 100 mm kwik. Bij sommige reacties veel lager of hooger: bij  $N_2O_5$  vermindert de constante eerst merkbaar beneden 0,05 mm kwik<sup>24</sup>); daarentegen wordt bij de ontleding van  $N_2O$  het gebied van reactie van de eerste orde pas bij ongeveer 30 at bereikt<sup>25</sup>). De ontleding van  $F_2O$ , ofschoon in wezen een monomoleculair proces, verloopt bij drukken tot 800 mm nog volkomen volgens de tweede orde<sup>26</sup>); hier wordt dus de activeeringssnelheid gemeten, alle geactiveerde moleculen vallen uiteen.

Door deze onderzoekingen over de verandering der reactieconstante met den druk is de stralingstheorie definitief verworpen en het bimoleculair karakter van de activeering aangetoond. Om te zien of het door Lindeman ontworpen schema ook quantitatief uitkomt, moet de afhankelijkheid van desactivering- en reactiesnelheid met den druk meer in detail nagegaan worden.

Reactiesnelheid  $= \gamma n_a \dots (3)$ , waarin  $\gamma =$  de reciproke levensduur van een actief molecuul;  $n_a =$  het stationaire aantal actieve moleculen per  $cm^3$ ; desactiveringssnelheid  $= \beta n n_a Z \dots (4)$ ,  $n n_a Z$  is het totaal aantal botsingen per  $cm^3$  per sec., waarbij een actief molecuul betrokken is ( $Z =$  gas-kinetische botsingsgetal  $= 4 \sigma^2 (\pi kT/m)^{1/2}$ , waarin  $\sigma =$  de diameter van het molecuul);  $\beta$  is de kans, dat zoo'n botsing tot desactivering voert. In het algemeen wordt aangenomen, dat  $\beta \approx 1$ , dus dat een actief molecuul bijna altijd tijdens de eerstvolgende botsing na zijn ontstaan gedesactiveerd wordt. De tijd tusschen activeering en desactivering is dan  $\infty$  den tijd tusschen twee botsingen, die bij elke temp. en druk berekend kan worden. In hoeverre deze onderstelling plausibel is, wordt in § 6 nagegaan.

<sup>24</sup>) Ramsperger en Tolman, Proc. Nat. Acad. 16, 6 (1930); Schuhmacher en Sprenger, ibid. 16, 129 (1930); Linhorst en Hodges, J. Am. Chem. Soc. 56, 836 (1934).

<sup>25</sup>) Nagasaki en Volmer, Z. physik. Chem. B 10, 414 (1930); Hunter, Proc. Roy. Soc. London A 144, 386 (1934).

<sup>26</sup>) Koblitz en Schuhmacher, Z. physik. Chem. B 25, 414 (1934).

De reactiesnelheid kan als functie van den druk gemeten worden. Kent men  $n_a$ , dan is  $\gamma$  bepaald en daarmee de gemiddelde levensduur van een actief molecuul.

*Schatting van  $n_a$* : In § 2 zagen we, dat men zich de actieve moleculen bij monomoleculaire reacties denken moet als moleculen met veel trillings- en rotatieenergie. Nu hebben we bij deze reacties, bijna steeds te maken met uit veel atomen bestaande moleculen. De trillingsbewegingen, die de atomen in zulke groote moleculen uitvoeren, zijn in het algemeen buitengewoon gecompliceerd. Ze kunnen echter in eerste benadering steeds herleid worden tot Lissajous-combinaties van een aantal onderling onafhankelijke z.g.n. normaaltrillingen. Bij sommige van deze normaaltrillingen wordt de binding, die tijdens de reactie verbroken moet worden, gerekt, bij andere verandert de bewuste atoomafstand practisch niet<sup>26a</sup>). Men zou dus verwachten, dat alleen energie van eerstgenoemde trillingen voor activeering in aanmerking komt. In werkelijkheid zijn echter de normaaltrillingen niet geheel onafhankelijk van elkaar: in hogere benadering blijkt, dat ze elkaars beweging wel degelijk beïnvloeden. Als gevolg daarvan kan energie van den eenen trillingsvrijheidsgraad op den anderen overgedragen worden (vergelijk twee stemvorken, die op denzelfden klankbodem staan: slaat men de eene aan, dan geraakt de andere langzamerhand ook in trilling; de energie gaat periodiek van de een naar de ander). Deze „koppeling” is des te sterker, naarmate de energie grooter is. Bij de tamelijk groote energieën, die voor activeering noodig zijn, kan dus a priori niet uitgemaakt worden, hoeveel trillingsvrijheidsgraden daartoe kunnen bijdragen. Als actieve moleculen willen we daarom beschouwen moleculen met een totale energie  $\epsilon_0$  verdeeld over  $s$  vrijheidsgraden<sup>27</sup>);  $s$  is voorloopig nog onbekend.

Denken we ons eerst de reactie bij zoo hoogen druk, dat de reactiesnelheid t.o.v. de desactiveringssnelheid te verwaarloozen is. Het statistisch evenwicht stelt zich dan in. De evenwichtsfractie der moleculen met energie tusschen  $\epsilon$  en  $\epsilon + d\epsilon$  verdeeld over  $s$  vrijheidsgraden is<sup>28</sup>):

$$\frac{n_\epsilon}{n} d\epsilon = \frac{\epsilon^{s-1}}{(s-1)! (kT)^s} \cdot e^{-\epsilon/kT} d\epsilon \dots (5)$$

Geïntegreerd over  $\epsilon$  van  $\epsilon_0$  tot  $\infty$  geeft dit:

$$W = \left(\frac{n_a}{n}\right)_{\text{evenw.}} = \int_{\epsilon_0}^{\infty} \frac{n_\epsilon}{n} \cdot d\epsilon = \left\{ \frac{1}{(s-1)!} \left(\frac{\epsilon_0}{kT}\right)^{s-1} + \frac{1}{(s-2)!} \left(\frac{\epsilon_0}{kT}\right)^{s-2} + \dots + 1 \right\} e^{-\epsilon_0/kT} \dots (6)$$

In het algemeen is  $\epsilon_0/kT \gg (s-1)$ . In (6) zijn dan alle termen te verwaarloozen t.o.v. de eerste. De evenwichtsfractie der actieve moleculen is dus bij benadering:

<sup>26a</sup>) Zie bijv. Mecke, Leipziger Vorträge 1931.

<sup>27</sup>) De rotatie wordt buiten beschouwing gelaten. Wordt deze ook in aanmerking genomen, dan worden de vergelijkingen (5) e.v. iets ingewikkelder.

<sup>28</sup>) Zie bijv. Tolman, Statistical Mechanics, p. 129. Strikt genomen geldt (5) alleen voor het geval, dat de trillingen zuiver harmonisch zijn, de potentieele energie dus evenredig met het kwadraat van de uitwijkingen uit den evenwichtstand. De termen met hogere machten van de uitwijkingen, waarmee de koppeling der oscillatoren samenhangt, zijn verwaarloosd.



$$W \approx \frac{1}{(s-1)!} \left(\frac{\epsilon_0}{kT}\right)^{s-1} e^{-\epsilon_0/kT} \dots (7)$$

Volgens (3) vinden we dus voor de reactiesnelheid bij hoogen druk:

$$-dn/dt = n k_\infty = n\gamma W = n \frac{\gamma}{(s-1)!} (\epsilon_0/kT)^{s-1} e^{-\epsilon_0/kT} (8)$$

De temperatuurcoëfficiënt van de reactie levert nog een betrekking tusschen  $\epsilon_0$  en s:

$$\frac{d \ln k_\infty}{dT} = \frac{\epsilon_0}{kT^2} - \frac{s-1}{T} = \frac{E}{RT^2} \dots (9)$$

of:

$$\epsilon_0 = E/N + (s-1)kT (10)$$

waarin E de experimenteel gegeven activeerings-energie is<sup>29)</sup>. Bij elke waarde van het werkzame aantal vrijheidsgraden s vindt men volgens (8) een bepaalde waarde van den gemiddelden levensduur  $1/\gamma$ . Onderstellen we bijv., dat maar één vrijheidsgraad voor de activeering in aanmerking komt, dan wordt (8):

$$k_\infty = \gamma e^{-\epsilon_0/kT} = A e^{-E/RT}$$

A is in vele gevallen  $\approx 10^{13}$  tot  $10^{14}$  sec.<sup>-1</sup>. De levensduur zou dan van dezelfde orde zijn als de duur van een botsing: de moleculen zouden reeds tijdens de activeerende botsing uiteenvallen, zoodat steeds een reactie van de tweede orde gevonden zou worden; s = 1 is dus in de meeste gevallen onmogelijk. Bij grootere s neemt volgens (6) de fractie der actieve moleculen toe: hoe meer vrijheidsgraden, hoe meer mogelijkheden om de energie daarover te verdeelen, dus hoe grooter statistische waarschijnlijkheid. Hoe groot die invloed van s is, blijkt uit het volgende voorbeeld:

$N_2O_5$ :  $k = 10^{13.6} e^{-24600/RT}$   
 Bij T = 300° K: s = 1  $1/\gamma = 2.6 \cdot 10^{-14}$  sec.  
 s = 15  $1/\gamma = 6.6 \cdot 10^{-7}$  sec.  
 (alle trillingsvr. h. gr. werkzaam).

Tijd tusschen twee botsingen bij 300° en 1 at ongeveer  $10^{-10}$  sec.

Welke s de juiste is, moet uit het verloop van de reactieconstante met dalenden druk nagegaan worden. De fractie der actieve moleculen neemt dan af. Heeft zich een stationaire toestand ingesteld, dan is het aantal in den tijd dt gevormde actieve moleculen gelijk aan het aantal, dat door reactie en desactiveering samen verdwijnt:

$$\alpha n^2 Z = \beta n_a n Z + \gamma n_a (11)$$

waarin  $\alpha$  de kans, dat bij botsing van twee inactieve moleculen een actief molecuul ontstaat. Hoe groot is  $\alpha$ ? Denkt men zich de reactie tijdelijk stopgezet, dan is de activeeringssnelheid gelijk aan de desactiveeringssnelheid, terwijl de actieve moleculen in evenwichtsfractie aanwezig zijn. Dan is dus  $\alpha n^2 Z = \beta (n_a)_{\text{evenw}} n Z = \beta W n^2 Z$  of  $\alpha = W$ , daar we  $\beta = 1$

<sup>29)</sup> E is volgens (9) afhankelijk van T, daar  $\epsilon_0$ , de energie die een molecuul minstens moet hebben om te kunnen reageeren, een constante is. De verandering in E valt echter binnen de meetfout: het temperatuurtraject, waarover de reactie meetbaar is, is meestal klein, zoodat  $(s-1)k(T_2-T_1)$  klein t.o.v.  $\epsilon_0$ . Bovendien is  $\gamma$ , de gemiddelde reciproke levensduur, bij de differentiatie van (8) constant verondersteld.  $\gamma$  zal echter waarschijnlijk toenemen bij stijgende T (zie p. ):  $\frac{d \ln \gamma}{dT}$  zal de term  $(s-1)/T$  geheel of gedeeltelijk opheffen.

aannamen. Heft men nu de belemmering voor de reactie op, dan zal de activeeringssnelheid hetzelfde blijven, daar het statistisch evenwicht der moleculen met  $\epsilon$  kleiner dan  $\epsilon_0$  door de reactie practisch niet gestoord wordt. — Weliswaar ontstaan moleculen  $\epsilon$  zoowel uit moleculen met kleinere als met grootere energie. Er is dus steeds een bijdrage van actieve moleculen tot de moleculen met  $\epsilon < \epsilon_0$ . Deze bijdrage is echter wegens de kleine concentratie der actieve moleculen zoo klein, dat veranderingen daarin nauwelijks invloed hebben op de concentratie der moleculen met  $\epsilon < \epsilon_0$ .<sup>30)</sup> — We vinden dus uit (11):

$$n_a = \frac{W n^2 Z}{n Z + \gamma} \text{ en } k = \gamma \frac{n_a}{n} = \frac{\gamma W n Z}{n Z + \gamma} (12)$$

Volgens (8) is  $\gamma W = k_\infty$ , dus

$$k = \frac{k_\infty}{1 + \frac{k_\infty}{Z W n}} = \frac{k_\infty}{1 + k_\infty RT/WZp} \dots (13)$$

Met behulp van deze vergelijking kan men W uit het verloop van k met p vinden en daardoor uit (7) ragaan, hoe groot s, het aantal werkzame vrijheidsgraden, is.

In het bovenstaande is aangenomen, dat de gemiddelde levensduur  $1/\gamma$  zoowel van T als van p onafhankelijk is (vgl. (9) en (13)). Dit komt er op neer, dat men den levensduur voor alle actieve moleculen gelijk veronderstelt (theorie van Hinshelwood<sup>31)</sup>): is nl. de levensduur voor verschillende actieve toestanden verschillend, dan zullen bij verlaging van den druk eerst de toestanden met den kortsten levensduur leeggemopt worden, terwijl de stabielere toestanden nog in evenwichtsconcentratie blijven. Daardoor zal de gemiddelde levensduur groter worden, de constante geleidelijk langzamer gaan afnemen dan volgens (13). Ter toetsing schrijven we (13) in iets anderen vorm:

$$1/k = 1/k_\infty + RT/WZp$$

Volgens de theorie van Hinshelwood moet  $1/k$  uitgezet tegen  $1/p$  een rechte lijn geven. Bij sommige reacties (ontleding van  $N_2O$ ,  $C_2H_6$ ) komt dat behoorlijk uit, bij vele andere, o.a. de azoverbindingen,

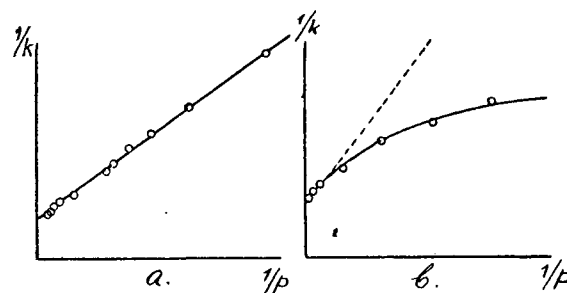


Fig. 3. Afnemning van de monomoleculaire reactieconstante met dalenden druk; a.  $N_2O$  volgens Volmer; b.  $CH_3NNCH_3$  volgens Ramsperger (Patat, Z. Electrochem. 42, 92 (1936)).

is de afwijking van de rechte lijn groot (fig. 3). Bij deze reacties kan de drukafval bevredigend verklaard

<sup>30)</sup> Zie de discussie bij O. K. Rice en Ramsperger, J. Am. Chem. Soc. 49, 1617 (1927); Kassel, Kinetics of Homogeneous Gas Reactions, p. 100 e.v.

<sup>31)</sup> Hinshelwood, Proc. Roy. Soc. London A 113, 230 (1926).

worden, door te onderstellen <sup>32)</sup>, dat de reactiekans voor moleculen  $\epsilon$ )  $\epsilon_0$  toeneemt met stijgende  $\epsilon$ . We zagen, dat niet alle trillingsmogelijkheden even gunstig voor reactie zijn. Als criterium daarvoor kan men aannemen, dat in de te verbreken binding(en) een energie van minstens  $\epsilon_0$  geconcentreerd moet zijn. Is nu  $\epsilon - \epsilon_0$  klein, dan is de kans op een gunstige verdeling van de energie over de vrijheidsgraden gering. Die kans zal toenemen met stijgende overmaat van energie, de reactiekans dus eveneens.

Bij temperatuursverhoging neemt de fractie der moleculen met groot energieoverschot sterker toe dan die met kleinere  $\epsilon$ . Daardoor wordt de gemiddelde levensduur van alle moleculen kleiner,  $\gamma$  neemt dus toe met stijgende  $T$  (zie noot 29). In overeenstemming hiermede wordt o.a. bij azomethaan bij 330° C een sterkere afval der constante met den druk gevonden dan bij 290° C.

Voor het aantal werkzame vrijheidsgraden vindt men verschillende waarden, naar gelang men dit volgens de theorie van Hinshelwood, Rice-Ramsperger of van Kassel berekent. Aan de absolute waarde der gevonden  $s$  kan dus geen betekenis gehecht worden. Wel blijkt, dat  $s$  in het algemeen kleiner is dan het totale aantal trillingsvrijheidsgraden  $= 3(p-2)$  voor een  $p$ -atomig molecuul (elk atoom wordt door 3 coördinaten vastgelegd: van het totale aantal vrijheidsgraden  $3p$  bepalen 3 de translatie en 3 de rotatie van het molecuul in zijn geheel; er blijven dus  $(3p-6)$  vrijheidsgraden over voor de inwendige bewegingen van het molecuul). Was de koppeling tusschen de vrijheidsgraden sterk genoeg, dan zouden alle trillingen aan de activeering bij kunnen dragen. Rice <sup>33)</sup> neemt daarom aan, dat sommige vrijheidsgraden zoo zwak gekoppeld zijn, dat tijdens den levensduur van het molecuul practisch geen energie van daar naar de andere vrijheidsgraden afvloeit. Tusschen de overige  $s$  vrijheidsgraden onderstelt hij zo'n sterke koppeling, dat een vlotte uitwisseling van energie mogelijk is. Polanyi <sup>34)</sup> onderstelt, dat de onderlinge koppeling tusschen alle oscillatoren te verwaarloozen is; de gevonden  $s$  zou het aantal vrijheidsgraden zijn, dat directen invloed op de te verbreken binding heeft. Die trillingen hebben in het algemeen verschillende frequentie en phase. Na een zekeren tijd zullen ze alle met elkaar meewerken en op de kritieke plaats de atomen zoover uit elkaar drijven, dat reactie mogelijk is.

Welke voorstelling de voorkeur verdient, is moeilijk uit te maken. Daarbij komt nog, dat  $s$  steeds berekend is op grond van de onderstelling: desactiveeringskans  $= 1$ . Laat men deze onderstelling vallen, dan kent men dus een actief molecuul een langeren levensduur toe. De reactiekans moet dan overeenkomstig kleiner zijn; de fractie der actieve moleculen moet vergroot worden om volgens (8) overeenstemming met de experimenteele reactieconstante te krijgen. Dit betekent, dat  $s$  dan

<sup>32)</sup> Rice en Ramsperger l.c.; Kassel J. Phys. Chem. 32, 215, 1065 (1928). Een uiteenzetting van verschillende varianten der theorie bij Kassel, Kinetics p. 93—113. Toetsing aan het experimenteele materiaal: aldaar, hoofdstuk X. Zie voor de nieuwere literatuur een monographie van F. Patat, Z. Elektrochem. 42, 85, 265 (1936).

<sup>33)</sup> O. K. Rice, Z. physik. Chem. B 7, 226 (1930).

<sup>34)</sup> Polanyi en Wigner, Z. physik. Chem. 139, 439 (1928); Polanyi, Proc. Roy. Soc. London A 146, 255 (1934).

grooter gekozen moet worden. Het is dus mogelijk, dat het aantal voor activeering werkzame vrijheidsgraden groter is dan het volgens Hinshelwood, Rice-Ramsperger of Kassel berekende aantal. Bij ontleding van  $N_2O_5$ ,  $N_2O_4$  en  $F_2O$  moeten echter ook met  $\beta = 1$  al alle vrijheidsgraden te hulp geroepen worden om een voldoende aantal actieve moleculen te krijgen. Hier is men dus wel gedwongen om aan te nemen, dat elke botsing desactiveert.

#### 6. Mechanisme van activeering en desactiveering.

Bij de monomoleculaire reacties bleek, dat de snelheid van activeering voor de omzetting van even groot belang is als de snelheid van het reactieproces zelf. Het verloop van de reactieconstante met den druk wordt geheel door de verhouding van reactiekans en desactiveeringskans bepaald.

Bij bimoleculaire reacties is die quaestie minder acuut, omdat activeering en reactie daar op dezelfde wijze met den druk afnemen. Toch is het voor een absolute berekening (zie § 3) van de reactiesnelheid ook hier van belang om na te gaan, in hoeverre het statistisch evenwicht tijdens de reactie gehandhaafd blijft. Voor zoover het bij de activeering om relatieve translatie-energie van de botsende deeltjes gaat, is er geen gevaar: de statistische verdeling der translatie-energie stelt zich bij elke botsing in. Daar echter ook trilling en rotatie tot de activeering bij kunnen dragen, moet nagegaan worden of de reactie tot uitputting van de moleculen met groote inwendige energie kan leiden.

Bij de vorming en de verdwijning van deze moleculen spelen twee verschillende soorten van processen een rol: ten eerste kan de inwendige energie opgenomen worden ten koste van de relatieve translatie-energie; ten tweede kan bij botsing inwendige energie van het eene molecuul op het andere overgedragen worden, waardoor eventueel een groote overmaat energie in een der moleculen geaccumuleerd kan worden.

Over energieuitwisseling bij botsingen zijn zoowel experimenteel als theoretisch veel onderzoekingen verricht. Toch is het daarbij verkregen beeld nog onvolledig, omdat in een gas of vloeistof alle mogelijke van deze processen tegelijk verlopen, die moeilijk van elkaar te isoleren zijn.

De quantensprongen, die in een atoom of molecuul kunnen optreden bij botsing met langzame electronen (translatie-energie van het electron van dezelfde orde als de energie der quantentoestanden, dus hoogstens eenige tientallen Volt), zijn uitvoerig bestudeerd <sup>35)</sup>. Deze onderzoekingen hebben het voordeel, dat de snelheid der electronen door keuze der gloeikathode en het versnellend electricch veld binnen vrij enge grenzen te regelen is. Daardoor kan men de afzonderlijke processen beter nagaan, dan dit bij botsing tusschen neutrale deeltjes mogelijk is. Men kan echter het bij electronenbotsing verkregen beeld niet zonder meer op botsingen tusschen moleculen onderling overdragen: de werking tusschen een electron en een atoom of molecuul is ongetwijfeld van anderen aard dan die van twee neutrale, ongeveer even zware deeltjes op elkaar.

Voor de activeering interesseert ons voornamelijk de omzetting van translatie-energie in trilling en

<sup>35)</sup> Franck en Jordan, Anregung von Quantensprüngen durch Stöße (Berlijn 1926).



rotatie. Men kan deze processen semi-klassiek behandelen door de atomen als harde bollen te beschouwen, die door elastische krachten tot moleculen vereenigd zijn. Past men op dit model de wetten der elastische botsing toe<sup>36)</sup>, dan blijkt, dat de waarschijnlijkheid voor een omzetting van translatie- in rotatie-energie grooter is dan voor een overgang tusschen translatie- en trillingsenergie, o.a. om sterische redenen: om een molecuul A—B tot roteeren te brengen zullen die botsingen het meest effectief zijn, waarbij het tweede deeltje nadert in een der vlakken loodrecht op de kernverbindingslijn door A of B; trilling wordt het gemakkelijkst aangeslagen door nadering volgens de kernverbindingslijn. Ook is een trillingsquant grooter dan een rotatiequant, zoodat meer energie ineens overgedragen moet worden. Vooral tusschen lichte en zware moleculen zal de uitwisseling moeilijk gaan, daar een licht deeltje volgens de wetten der elastische botsing maar zeer weinig van zijn kinetische energie kan verliezen. Tusschen gelijksoortige moleculen zou de uitwisseling van trillings- en translatie-energie het gemakkelijkst moeten gaan. In het meest extreme geval, botsing tusschen electron en molecuul, blijkt nu deze mechanische voorstelling in het geheel niet te voldoen: hoewel het electron met zijn kleine massa practisch geen kinetische energie aan de atoomkernen zou kunnen afgeven, wordt gevonden, dat door botsing met langzame electronen de trillingstoestand van een molecuul kan veranderen<sup>37)</sup>. Blijkbaar kan een molecuul in de nabijheid van een electron niet meer beschouwd worden als een verzameling van harde bollen. Franck<sup>38)</sup> verklaart het proces als volgt: het electron met zijn zeer kleinen straal dringt bij de botsing in het electronenomhulsel van het molecuul, drijft de valentie-electronen opzij en trekt de kernen aan. Daardoor ontstaat een sterke storing in het krachtveld van het molecuul; de kernen zetten zich in beweging om hun veranderde evenwichtspositie op te zoeken. De botsing duurt echter maar kort, de tragere kernen kunnen de snelle veranderingen in den electronentoestand niet volgen, zoodat ze nog in beweging zijn als het storende electron al weer ver weg is: de trilling is aangeslagen.

Moet het proces translatie  $\rightleftharpoons$  trillingsenergie bij botsing tusschen moleculen ook als niet-elastische botsing opgevat worden? Een antwoord op deze vraag wordt gegeven door zeer interessante onderzoekingen over de voortplantingssnelheid van het geluid in gassen<sup>39)</sup>. In het algemeen is het verband tusschen de toestandsgrootheden van een gas en de voortplantingssnelheid van het geluid  $V$  gegeven

door de formule van Laplace: 
$$V = \sqrt{\frac{p}{\rho} \left(1 + \frac{R}{c_v}\right)}$$

Het is dus mogelijk uit de gemeten  $V$  de soortelijke warmte  $c_v$  te berekenen. Nu blijkt bij een aantal gassen de geluidssnelheid niet onafhankelijk van de toonhoogte te zijn: Bij frequenties, die meestal buiten

<sup>36)</sup> Oldenberg, Phys. Rev. 37, 194 (1931); Heil, Z. Physik 74, 31 (1933).

<sup>37)</sup> Harries, Z. Physik 42, 26 (1927); Ramien, ibid. 70, 353 (1931).

<sup>38)</sup> Franck en Jordan l.c., p. 255; Franck en Eucken, Z. physik. Chem. B 20, 460 (1933).

<sup>39)</sup> O. a. Eucken en Becker, Z. physik. Chem. B 20, 467 (1933); 27, 219, 235 (1934); Eucken en Jaacks, ibid. 30, 85 (1935); Kneser, Physik. Z. 35, 983 (1934).

het hoorbare gebied liggen, begint de voortplantingssnelheid toe te nemen om bij nog hoogere frequenties weer constant te worden, overeenkomend met een kleinere waarde van  $c_v$ . Deze dispersie van het geluid is als volgt verklaard<sup>40)</sup>: zoolang de trillingsfrequentie klein is, wordt bij de periodieke adiabatische temperatuursverhoogingen de toegevoerde energie over alle vrijheidsgraden van het gasmolecuul verdeeld: de gevonden  $c_v$  is dus de totale soortelijke warmte van het gas bij die temperatuur.

Wanneer echter de uitwisseling tusschen trilling en translatie niet vlot gaat, dan is er bij zeer kleine periode van het geluid geen tijd om de molecuultrilling aan te slaan: de trillingsvrijheidsgraad neemt geen energie meer op. De periodiek toegevoerde energie verdeelt zich dan alleen over rotatie en translatie, de soortelijke warmte neemt met een bedrag  $RT$  af. De voortplantingssnelheid is dus grooter dan bij kleine geluidsfrequenties.

Tusschen deze uitersten ligt een frequentiegebied, waarin  $V$  sterk van de geluidsfrequentie  $\omega$  afhankelijk is. Met behulp van het theoretische verband<sup>41)</sup> tusschen  $V$  en  $\omega$  kan men uit de experimenteele kromme den instellingsduur van het translatie-trillingsevenwicht bepalen. Uit het botsingsgetal volgens de kinetische gastheorie volgt dan het gemiddelde aantal botsingen  $Z$ , dat verloopt, vóór een trillingsquant in translatie-energie wordt omgezet. Tabel I geeft de waarden van  $Z$ , gevonden bij chloor en koolzuur (bij botsing met gelijksoortige en andere moleculen).

Tabel I. Aantal botsingen noodig voor omzetten van een trillingsquant in translatie-energie, volgens Eucken en Becker<sup>39)</sup>.

Cl <sub>2</sub> met:	Z	CO <sub>2</sub> met:	Z
Cl <sub>2</sub>	34000	CO <sub>2</sub>	51000
N <sub>2</sub>	43000	He	1700
HCl	120	H <sub>2</sub>	480
H <sub>2</sub>	780	HCl	130
He	900	H <sub>2</sub> O	45
CO <sub>2</sub>	230		

Uit deze getallen blijkt, dat de aanslag van trillingsenergie door moleculen niet als elastische botsing beschreven kan worden. Ware dit het geval, dan zou wegens de gelijkheid der massa's de levensduur van een trillingsquant in het zuivere gas kleiner moeten zijn dan bij toevoeging van lichtere gassen (bij gelijken totalen druk); een dergelijk massa-effect is niet gevonden. De instelling van het trillings-translatie-evenwicht is in zuivere gassen juist opvallend traag. Daarentegen schijnt de uitwisseling tusschen trillings- en translatie-energie gemakkelijker te kunnen gaan bij botsing tusschen moleculen, die met elkaar kunnen reageeren, hoewel bij de betreffende temperatuur de reactie nog niet of nauwelijks optreedt. Hoe de resultaten geïnterpreteerd moeten worden is nog niet geheel duidelijk. Blijkbaar is de storing, die „reaktionsfähige” moleculen op elkaar uitoefenen, bij energieën kleiner dan de activeeringsenergie al groot genoeg om tot aanslag van trillingen aanleiding te geven. De versnellende invloed van helium kan niet zoo verklaard worden; mogelijk is, dat helium met zijn kleinen straal vrij ver

<sup>40)</sup> Herzfeld en Rice, Phys. Rev. 31, 691 (1928).

<sup>41)</sup> Zie bijv. Rutgers, Ann. Physik 16, 350 (1933).

in de moleculen door kan dringen en daardoor tamenlijk sterke storingen aanbrengt.

Ter onderscheiding van de hierboven behandelde botsingen, waarbij de verandering in inwendige energie geheel uit de translatie-energie geleverd wordt, worden de processen, waarbij inwendige energie van een molecuul op een ander wordt overgedragen, in de litteratuur aangeduid met den naam „botsingen van de tweede soort”. Als zoodanig is bijv. de invloed van bijmengsels op het fluorescentielicht van gassen verklaard. Bij bestraling van een gas met de z.g.n. resonantiefrequentie ontstaan moleculen resp. atomen in een hooger electronen-toestand. Het aangeslagen molecuul  $M^*$  kan door uitstraling weer in den grondtoestand terugkeren: de resonantielijne wordt selectief volkomen geabsorbeerd en gereëmitteerd. Voegt men een ander gas toe, dan kan een aangeslagen molecuul  $M^*$  zijn energie bij botsing overdoen aan een molecuul  $X$ . Komt dit laatste daardoor in een toestand  $X^*$ , die door uitstraling in den grondtoestand kan overgaan, dan verschijnt in het fluorescentielicht de overeenkomstige lijne van het spectrum van  $X$ , die bij bestraling van zuiver  $X$  met monochromatisch licht van de resonantiefrequentie van  $M$ :  $\nu = \frac{E_{M^*} - E_M}{h}$  niet uit-

gezonden wordt: *gesensibiliseerde fluorescentie*. Is de overgang  $X^* \rightarrow X + h\nu$  niet mogelijk, dan merkt men alleen, dat het resonantielicht van  $M$  door toevoeging van  $X$  uitdooft.

De sensibilisatie door kwik van de water- en zoutzuurvorming bij bestraling met de resonantielijne van kwik ( $\lambda = 2537 \text{ \AA}$ ) wordt eveneens door een botsing van de tweede soort verklaard. Bij botsing van  $Hg^*$  met waterstof kan het waterstof-molecuul dissociëren, eventueel in een hoogen trillings-rotatie-toestand overgaan, waardoor de reactie is ingeleid. Hier vindt dus overgang van electronenenergie in activeeringsenergie plaats.

Bij alle botsingen van de tweede soort blijkt, dat de overgang  $M^* + X \rightarrow M + X^*$  des te gemakkelijker verloopt, naarmate het verschil in aanslagenergie van  $M$  en  $X$  kleiner is, dus hoe minder de translatie-energie voor en na de botsing verschilt. De uitwisseling van inwendige energie tusschen verschillende moleculen kan zelfs zoo gemakkelijk gaan, dat de „Wirkungsquerschnitt” van zoo'n botsing van de tweede soort vele malen grooter is dan de gaskinetische botsingsdoorsnee. Bij de uitdooving van de resonantiefluorescentie van kwik door waterstof, zuurstof of koolmonoxyde blijkt de effectieve doorsnee van het aangeslagen kwikatoom ongeveer tien maal zoo groot te zijn als de gaskinetische doorsnee van normaal kwik. De uitdooving van natriumfluorescentie door stikstof leidt tot een ongeveer 20 maal grootere waarde<sup>42)</sup>. Zoo'n groot verschil in straal kan niet alleen aan de grootere uitgebreidheid van de electronensfeer in den aangeslagen toestand liggen. Eigenlijk kan ook niet verwacht worden, dat in alle gevallen dezelfde botsingsradius gevonden wordt: De gaskinetische diameter geeft den afstand, waarop de onderlinge afstooting even groot is als de gemiddelde translatie-energie. Bij de fluorescentie-

uitdooving wordt de afstand berekend, waarover nog inwendige energie van het eene op het andere molecuul getransporteerd kan worden. Het is dus geen wonder, dat deze afstanden voor overdracht van translatie en van inwendige energie verschillend blijken te zijn. — Ook bij chemische reacties (overdracht van massa) is soms een grootere botsingsdoorsnee gevonden: Polanyi vond bij  $Na + Cl_2 \rightarrow NaCl + Cl$ , dat deze reactie verloopt over een ongeveer tienmaal grootere botsingsdoorsnee dan volgens de gaskinetische gegevens te verwachten zou zijn. —

Quantenmechanische berekeningen geven het volgende beeld van deze uitwisselingsprocessen van inwendige energie, dat kwalitatief met de experimentele resultaten overeenkomt<sup>43)</sup>:

Ga uit van den toestand  $M^* + X$ ; bij kleinen afstand tusschen  $M$  en  $X$  treedt een wisselwerking op, die in sommige opzichten met de klassieke resonantieverschijnselen vergeleken kan worden: de waarschijnlijkheid, om de aanslagenergie in  $M$  resp.  $X$  aan te treffen, verandert periodiek met den tijd. De kans, dat de aanslagenergie zich *na afloop van de „botsing”* in  $X$  bevindt, is volgens London zoowel van het verloop der wisselwerking  $W_{12}$  tusschen de beide toestanden als van het energieverschil tusschen begintoestand  $M^* + X$  en eindtoestand  $M + X^*$  afhankelijk: is  $\Delta E$  groot, dan is de overgangswaarschijnlijkheid klein. De maximale afstand, waarop het proces  $M^* + X \rightarrow M + X^*$  nog merkbaar plaats kan vinden, wordt grooter berekend naarmate  $\Delta E$  kleiner, de wisselwerking  $W_{12}$  grooter is en langzamer met den onderlingen afstand  $M - X$  afneemt. Fig. 4 geeft in grove benadering het verloop tusschen Wirkungsquerschnitt en energieverschil voor het geval, dat zoowel  $M^*$  als  $X^*$  door uitstraling in  $M$  resp.  $X$  kunnen overgaan. (Voor zeer kleine  $\Delta E$  is de benadering niet meer doeltreffend: door voor deze gevallen een andere benaderingsmethode te gebruiken blijkt, dat  $q$  niet oneindig wordt voor  $\Delta E = 0$ ).

Bij de uitwisseling van *trillingsenergie* zal de wisselwerking  $W_{12}$  ongetwijfeld sneller afvallen dan bij de „geoorloofde” electronensprongen, waarvoor

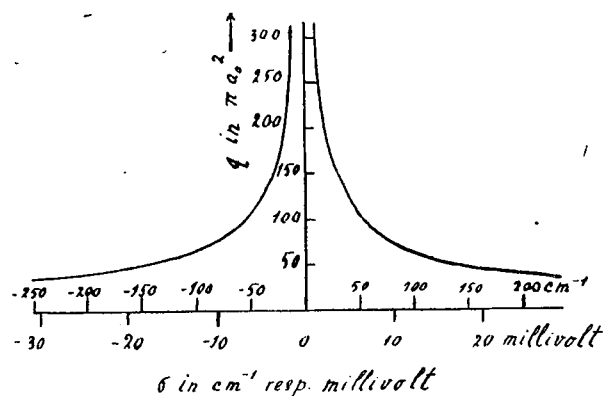


Fig. 4. Effectieve botsingsdoorsnee  $q$  voor overdracht van aanslagenergie als functie van het verschil  $\sigma$  in potentieele energie van den begin- en eindtoestand;  $q$  is aangegeven in  $\pi a_0^2$ , waarin  $a_0 =$  de straal van het waterstofatoom (Kallmann en London, Z. physik. Chem. B 2, 207 (1929)).

<sup>43)</sup> Kallmann en London, Z. physik. Chem. B 2, 207 (1929); London, Z. Physik 74, 143 (1932); Rice, Phys. Rev. 38, 1943 (1932).

<sup>42)</sup> Franck en Jordan l.c.

fig. 4 geldt. Overeenkomstig hiermee zal de botsingsdiameter voor deze processen kleiner zijn dan volgens fig. 4.

Directe experimentele gegevens zijn er weinig: de onderzoeken over de geluidsdispersie geven bijv. wel de waarschijnlijkheid voor de omzetting van translatie- in trillingsenergie; over de kans, dat een trillingsquant van een molecuul aan een ander wordt doorgegeven, zeggen ze niets. De beste bron van informatie over de uitwisseling van trillingsenergie tusschen de moleculen zijn waarschijnlijk juist de monomoleculaire reacties in het drukgebied, waar de reactieconstante afvalt. De actieve moleculen zijn hier moleculen met een groot aantal trillingsquanten. Het bleek in sommige gevallen noodig (zie slot van § 5) om aan te nemen, dat een actief molecuul bij de eerste botsing na zijn ontstaan gedesactiveerd wordt. Uit de proeven over geluidsdispersie blijkt, dat de omzetting van trillings- in translatie-energie vooral in zuivere gassen niet vlot gaat. Desactiveering zal dus eerder berusten op overdraging van trillingsenergie van het actieve op het inactieve molecuul. Een actief molecuul  $\epsilon_a$  botst bijna steeds met een molecuul met gemiddelde thermische energie  $\epsilon_T$ ; vindt nu de uitwisseling van trillingsenergie gemakkelijk plaats, dan wordt de totale energie van het botsingscomplex ( $\epsilon_a + \epsilon_T$ ) statistisch over de twee moleculen verdeeld. De kans, dat één molecuul uit de botsing met energie  $\epsilon_0$  te voorschijn komt, is dan heel klein, daar  $\epsilon_a \gg \epsilon_T$  en  $\epsilon_a$  in het algemeen maar weinig groter is dan  $\epsilon_0 =$  de minimale energie, die een molecuul voor reactie moet hebben. De vroeger gemaakte onderstelling, dat de desactiveeringskans bij botsing  $\sim 1$ , komt dus daar op neer, dat zich tijdens de botsing het statistisch evenwicht tusschen de inwendige vrijheidsgraden van de beide moleculen instelt.

Om dit na te gaan is vooral de invloed van toegevoegde gassen, die niet aan de reactie deelnemen, van belang. De moleculen van het ontledende gas M kunnen ook door botsing met moleculen van het toegevoegde gas X geactiveerd en gedesactiveerd worden<sup>44)</sup>. Daardoor wordt in het gebied, waar de monomoleculaire constante afvalt, de fractie der actieve moleculen M groter dan uit den partieelen druk van M te verwachten zou zijn; de reactiesnelheid is dus eveneens groter dan met  $p_M$  overeenkomt. Uit de stijging van de reactiesnelheid met den partieelen druk  $p_X$  van het toegevoegde gas kan de werkzaamheid van X voor de activeering van M in vergelijking met die van het gas M zelf nagegaan worden. In het algemeen blijkt de desactiveeringskans bij botsing met een andersoortig molecuul *kleiner* dan in het zuivere gas. (Bij de geluidsdispersie werd juist gevonden, dat vreemde gassen effectiever zijn). Bij  $N_2O$  is de invloed van vreemde gassen zoowel voor de geluidsdispersie<sup>45)</sup> als voor desactiveering en activeering<sup>46)</sup> kwantitatief nagegaan:

<sup>44)</sup> In oplossing wordt het statistisch evenwicht van de ontledende stof steeds volkomen hersteld door de talrijke botsingen met de moleculen van het oplosmiddel. Daarom wordt bij monomoleculaire ontledingen in oplossing nooit een overgang naar de tweede orde met toenemende verdunning waargenomen, zie Moelwyn-Hughes, Kinetics of reactions in solution, 1933.

<sup>45)</sup> Eucken en Jaacks l.c.

<sup>46)</sup> Volmer en medewerkers, Z. physik. Chem. B 19, 85 (1932); 21, 257 (1933).

Tabel 2. Invloed van vreemde gassen op  $N_2O$ .

Geluidsdispersie		Reactiesnelheid	
Toegevoegd gas	Z bij 20° C	Toegevoegd gas	$\alpha$ bij 653° C
—	5600	—	1
He	1700	He	0.60
D <sub>2</sub>	440	Ne	0.47
H <sub>2</sub>	630	A	0.20
H <sub>2</sub> O	60	H <sub>2</sub> O	1.50
CO <sub>2</sub>	5000	CO <sub>2</sub>	1.32
CO	3600	N <sub>2</sub>	0.24
CH <sub>4</sub>	840	O <sub>2</sub>	0.23
NH <sub>3</sub>	450		

Z is het aantal botsingen, dat gemiddeld tusschen vorming en vernietiging van een trillingsquant verloopt, gemeten met geluidsdispersie;  $\alpha$  is de relatieve werkzaamheid voor desactiveering en activeering. Bij vergelijking van den invloed der verschillende toegevoegde gassen blijkt, dat het mechanisme in beide gevallen verschillend moet zijn. Wel zijn de metingen bij een geheel andere temperatuur verricht, maar uit metingen van Eucken tot 195° C blijkt de volgorde van de werkzaamheid der gassen dezelfde te blijven. We kunnen dus concluderen, dat, daar het bij de geluidsdispersie over de instelling van het evenwicht translatie—trilling gaat, bij de geluidsdispersie voornamelijk de uitwisseling van trillingsquanta van belang is. Dit zal juist tusschen gelijksoortige moleculen gemakkelijk gaan, omdat dan de frequenties der botsende moleculen overeenstemmen, waardoor de resonantie in de hand gewerkt wordt. Zoo kan ook de goede activeerende werking van CO<sub>2</sub> op N<sub>2</sub>O verklaard worden: de bouw van de moleculen N<sub>2</sub>O en CO<sub>2</sub> is hetzelfde, de grondfrequenties verschillen weinig van elkaar; valentietrillingen van N<sub>2</sub>O: 1285 en 2224 cm<sup>-1</sup>, van CO<sub>2</sub>: 1330 en 2350 cm<sup>-1</sup>. De absolute grootte van de desactiveeringskans van N<sub>2</sub>O kan uit den invloed van het water afgeleid worden. Eucken en Jaacks maten ook de geluidsdispersie bij hogere temperatuur. Bij 20° C blijkt één op de 60 botsingen van N<sub>2</sub>O met H<sub>2</sub>O het trillingsquant te doen verdwijnen, bij 195° al één op de 10 botsingen. Het is dus niet te gewaagd om aan te nemen, dat water de actieve N<sub>2</sub>O-moleculen bij de reactie-temperatuur 653° C bij elke botsing zal desactiveeren door volledige instelling van het evenwicht trilling—translatie. De werking van N<sub>2</sub>O is echter ongeveer net zoo sterk: hier stelt zich dus het trillingsevenwicht bij elke botsing in en wel met een botsingsdiameter, die van de gaskinetische orde is. Ook in andere gevallen schijnt de onderstelling desactiveeringskans  $\sim 1$  wel ongeveer juist te zijn<sup>47)</sup>.

Gunstig voor de uitwisseling van trillingsenergie en daardoor voor activeering is, zoals reeds gezegd, de overeenkomst tusschen frequenties van beide moleculen. Bij de ontleding van sommige organische moleculen is gevonden, dat analoge verbindingen bijna even goed activeeren als de ontledende stof zelf<sup>48)</sup>. De reactieproducten werken in het algemeen ook even goed: alleen daardoor is het mogelijk in één meetreeks een behoorlijke constante te verkrijgen, ondanks dat de partieele druk van het reagerende gas voortdurend afneemt.

<sup>47)</sup> Patat en Bartholomé, Z. physik. Chem. B 32, 396 (1936).

<sup>48)</sup> Kassel, J. Am. Chem. Soc. 54, 3641 (1932).

Zeer goed werkt waterstof als toevoeging bij een aantal organische verbindingen<sup>49)</sup>. Hier is geen overeenkomst tusschen de frequenties: de  $H_2$ -grondfrequentie ligt veel hoger dan de  $\nu$ 's der organische verbindingen. Deze invloed van waterstof is nog niet afdoende verklaart. Het is mogelijk<sup>50)</sup>, dat de kleine massa van het  $H_2$  de energie-overdracht bevordert. He vertoont het effect echter niet.

Veranderingen in den rotatietoestand tijdens botsingen zullen slechts zoo kunnen plaats hebben, dat het totale draaimoment van het molecuulcomplex onveranderd blijft. Experimenteële gegevens zijn zeer schaarsch. Groote veranderingen in het rotatiequantengetal tijdens botsingen van ongelijksoortige moleculen schijnen weinig voor te komen<sup>51)</sup>.

7. *Tunneleffect en reactiesnelheid.* In het voorafgaande is het reactiemechanisme steeds als volgt beschreven: de weg van den begin- naar den eindtoestand gaat via een toestand van hooge potentieële energie. Alleen die moleculen of molecuulcomplexen, wier energie groot genoeg is om dien tusschen-toestand te bereiken, kunnen reageeren.

De quantenmechanica geeft echter nog een geheel andere mogelijkheid om van den begintoeestand in den eindtoestand te komen:

In fig. 5 is de potentiaal voor de verschillende reactiestadia schematisch aangegeven. Links van den

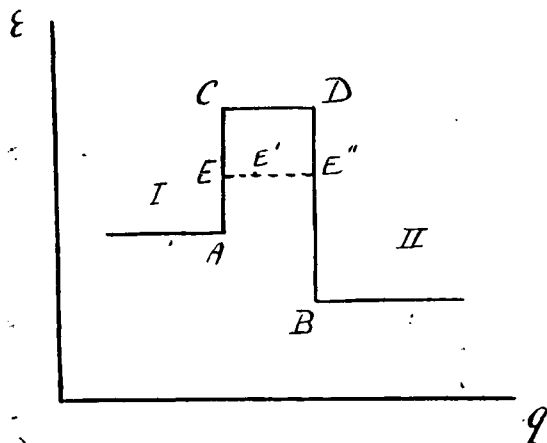


Fig. 5. Schematische voorstelling van den reactieweg: links van AC de begintoeestand I, rechts van DB de eindtoestand II. C = hoogte van de „pas” = minimale energie, die volgens klassieke mechanica voor de reactie noodig is.

berg ACDB bevinden zich de begintoestanden I van de reactie; rechts de eindtoestanden II. Volgens de klassieke mechanica kan een systeem I alleen over den berg via CD in den toestand II overgaan; een systeem bijv. in het punt E' zou kleinere totale energie hebben dan de potentieële energie daar ter plaatse en dit is volgens de bewegingsvergelijkingen van Newton onmogelijk, daar de kinetische energie negatief zou zijn. De quantenmechanica geeft echter een principieel ander resultaat: bij oplossing van de Schrödinger-vergelijking blijkt de kans om een systeem in E' aan te treffen een eindige waarde te hebben.

Daardoor bestaat de mogelijkheid, dat een systeem I door den berg heen in II overgaat. De ontleding van radioactieve stoffen is met succes als zoo'n „tunneleffect” verklaard<sup>52)</sup>. Met de klassieke mechanica zijn deze verschijnselen niet te begrijpen. Blijkens de bekende proeven van Rutherford worden de uitgezonden  $\alpha$ -deeltjes door een atoomkern volkomen volgens de wet van Coulomb afgestooten. Ze hebben dus geen energie genoeg om in een kern door te dringen, hoewel ze uit een kern afkomstig zijn. Door bovenstaand mechanisme wordt de paradox verklaard: de deeltjes zijn niet over den zeer hoogen potentiaalwâl, die de kern omgeeft, heen gekomen, maar er door. Volgens de berekeningen van Gurney en Condon en van Gamow is de waarschijnlijkheid van het effect o.a. een exponentieële functie van de effectieve hoogte van den berg (afstand EC in fig. 5): bij stijgende energie van het  $\alpha$ -deeltje neemt de kans, dat het de kern verlaat, zeer sterk toe. De betrekking van Geiger-Nuttall tusschen ontledingsconstante  $\lambda$  en energie E van het  $\alpha$ -deeltje:  $\log. \lambda = \text{const.} + b \times E$ , is langs dezen weg theoretisch afgeleid. Hieruit blijkt, dat dit op het eerste gezicht wonderlijk schijnende quantenmechanische effect een reële fysieke betekenis heeft.

Om na te gaan, of het tunneleffect ook bij chemische reacties een rol kan spelen, moet bijv. de invloed der temperatuur onderzocht worden. De kans voor een overgang E—E'' neemt behalve met de hoogte van den berg ook uiterst snel af met den afstand E—E'', dus met de lengte van den tunnel. Ondanks den ongunstigen Boltzmann-factor is daardoor de grootste bijdrage tot de reactie van moleculen met groote energie afkomstig. Men verkrijgt een exponentieële afhankelijkheid tusschen reactiesnelheid en temperatuur in overeenstemming met de vergelijking van Arrhenius<sup>53)</sup>.

De waarschijnlijkheid van het effect bij chemische reacties zal o.a. van den vorm van den potentiaalberg tusschen begin- en eindtoestand afhangen: hoe vlakker de berg, des te langer de tunnel, dus hoe onwaarschijnlijker de doorboring.

Verder van het type der reactie: het blijkt nl., dat het tunneleffect eenigen tijd noodig heeft om in werking te kunnen treden. Daarom zal het bij botsingsreacties weinig kans hebben wegens den korten duur van een botsing. Alleen bij botsingscomplexen, die dicht bij den top van den pas liggen, dus weinig in energie van den actieven toestand verschillen, kan het merkbaaren invloed hebben<sup>54)</sup>. Wat den tijdfactor betreft, zijn de omstandigheden het gunstigst bij monomoleculaire reacties en bij oppervlaktekatalyse.

Monomoleculaire processen hebben formeel enige overeenkomst met radioactieve ontledingen: bij beide speelt zich het ontledingsproces in het geïsoleerde deeltje af. De mogelijkheid van een analoog mechanisme is zeker niet uit te sluiten. Wegens de gecompliceerdheid der meeste monomoleculaire reacties kon echter nog niet uitgemaakt worden, in hoeverre het tunneleffect daarbij een rol speelt.

<sup>49)</sup> O. a. Hinshelwood en Askey, Proc. Roy. Soc. London, A 115, 215 (1927).

<sup>50)</sup> Rice, J. Am. chem. Soc. 54, 4558 (1932); Franck en Eucken, Z. physik. Chem. B 20, 460 (1933).

<sup>51)</sup> Kallmann en London, l.c.; Beutler en Rabinowitsch, Z. physik. Chem. B 8, 403 (1930).

<sup>52)</sup> Gamow, Z. Physik 51, 408 (1928); Gurney en Condon, Phys. Rev. 33, 127 (1929).

<sup>53)</sup> Bourgin, Proc. Nat. Acad. Sci. 15, 357 (1929); Langer, Phys. Rev. 34, 92 (1929); Roginsky en Rosenkewitsch, Z. physik. Chem. B 10, 47 (1930).

<sup>54)</sup> Wigner, Z. physik. Chem. B. 19, 203 (1932).

Bij de oppervlaktekatalyse worden de bij de reactie betrokken deeltjes aan den katalysator geadsorbeerd en in elkaars nabijheid vastgehouden. Born en Franck berekenden de waarschijnlijkheid, dat daarbij de begintoestand van de reactie in wisselwerking met het kristalrooster door een potentiaalwal heen in den eindtoestand overgaat<sup>55</sup>). Het bleek — trouwens ook bij alle andere berekeningen over het tunneleffect — dat de massa van het deeltje, dat den berg moet doorboren, van groot belang is: hoe zwaarder het deeltje, hoe kleiner de overgangswaarschijnlijkheid. Vervanging van een atoom door een zwaardere isotoop moet dus de reactie verlangzamen<sup>56</sup>). In het extreemste geval, vervanging van lichte waterstof door zijn tweemaal zwaardere isotoop, is een effect van eenige ordes van grootte te verwachten. Cremer en Polanyi<sup>57</sup>) hebben geprobeerd dit massa-effect te vinden bij de katalytische hydreeing van styrol, echter met negatief resultaat.

Wegens den invloed van de massa bestaat de grootste kans om het tunneleffect aan te treffen bij reacties, die essentieel op het overspringen van een proton neerkomen. Hiertoe behooren de reacties, die door zuren en basen gekatalyseerd worden. Bell<sup>58</sup>) behandelt deze van het klassieke standpunt (activeering en overgang over den berg) en als tunneleffect. Ook hier kon door vergelijking van experiment en theorie geen conclusie getrokken worden over het mechanisme van deze processen, o.a. omdat de theoretische behandeling van de beide standpunten tamelijk schematisch is. Dit is trouwens in het algemeen bij de behandeling van de problemen der reactiesnelheid een noodzakelijk kwaad.

Met de mogelijkheid van tunneleffect bij chemische reacties moet wel rekening gehouden worden; of het effect werkelijk optreedt is op het oogenblik nog niet uit te maken. Berust de reactie op een verandering in bindingstoestand van zwaardere atomen, dan zal het effect te verwaarloozen zijn en kan het proces practisch alleen via den actieven tusschenstoestand verlopen. Activeering is volgens deze beschouwingen principieel niet meer noodzakelijk: ook moleculen met weinig energie kunnen reageren; hun reactiekans is echter in het algemeen zoo uiterst gering, dat de reactie practisch toch hoofdzakelijk via de energierijke toestanden gaat; het begrip activeering behoudt dus zijn beteekenis.

Gaarne breng ik Dr. J. M. Bijvoet mijn oprechten dank voor vele besprekingen en menigen goeden raad.  
Amsterdam, Aug. 1936.

<sup>55</sup>) Born en Franck, Nachr. Göttinger Ges. 1930, 77; Born en Weisskopf, Z. physik. Chem. B 12, 206 (1931).

<sup>56</sup>) Er zijn nog wel andere factoren, die bij vervanging door een isotoop de reactiesnelheid beïnvloeden (zie Cremer en Polanyi, noot 57), maar hun werking is veel minder sterk.

<sup>57</sup>) Cremer en Polanyi, Z. physik. Chem. B 19, 443 (1932); Evans en Polanyi, Trans. Far. Soc. 31, 875 (1935).

<sup>58</sup>) Bell, Proc. Roy. Soc. London, A 154, 414 (1936); Horiuti en Polanyi, Acta Physicochimica U.R.S.S. 2, 505 (1935).

## BOEKAANKONDIGINGEN.

615.45 : 577.15/16(022)

Hellmut Bredereck, Vitamine und Hormone und ihre technische Darstellung. 1. Teil: Ergebnisse der Vitamin- und Hormonforschung. Verlag von S. Hirzel, Leipzig, 1936, 101 pp., 15 × 22 cm, kart. RM. 6.—.

De schrijver heeft in dit boekje op beknopte wijze de chemie en zeer beknopt de physiologie der vitaminen en hormonen behandeld.

Door de geweldige hoeveelheid literatuur, die in de laatste jaren is verschenen en nog dagelijks verschijnt over dit onderwerp, is het zeer moeilijk dit gebied geheel te overzien, mede door het feit, dat de publicaties op dit gebied over talrijke tijdschriften verspreid voorkomen.

De auteur is er in geslaagd dit alles op overzichtelijke wijze samen te stellen. Het geheel is tot begin 1936 bijgewerkt en bevat naast 341 literatuuropgaven, talrijke formules. Ter oriëntatie op dit gebied is het werkje zeer aanbevelenswaard.

A. Emmerie.

66(08)

Annual Reports on the Progress of Chemistry, Vol. XXXII, 1935. London, The Chemical Society 1936, 527 pp., 14 × 21 cm, geb. 10/6.

Dit deel bevat een schat van moderne gegevens, op verschillende gebieden der chemie en aanverwante vakken. Het boek is in zeven hoofdstukken verdeeld, waarin we behandeld vinden: radioactiviteit, algemeene en physische chemie, anorganische chemie, kristallografie, organische chemie, biochemie en analytische chemie. Het geheel is zeer rijk voorzien van literatuurcitaten, waarbij echter de Duitse literatuur hier en daar wel eens iets te weinig wordt aangehaald. Het boek verdient echter zeker aanbeveling voor hen, die met de moderne chemie op de hoogte wenschen te blijven. Ook wat druk en afwerking betreft, is het goed verzorgd.

J. H. C. Merckel.

665.46(022)

Canned Beer. Information Circular of the International Tin Research and Development Council No. 1. Jan. 1936, 15 blz. met 5 fig., 15 × 24½ cm. Verkrijgbaar Prinsessegracht 21, Den Haag.

Een korte beschrijving van het maken van blikjes en de voordeelen van het gebruik hiervan in de brouwerij inplaats van bierflesschen.

L. Heintz.

530.145.6(022)

Dr. S. Flüge und Dr. A. Krebs, Experimentelle Grundlagen der Wellenmechanik (Wissenschaftliche Forschungsberichte Band 38). Verlag Theodor Steinkopff, Dresden, 1936, 236 pp., mit 92 Abb., 15 × 23 cm, RM. 16.—, geb. RM. 17.—.

Men vindt hier „den imposanten Siegeslauf der Wellenmechanik“ op overtuigende wijze afgebeeld in een vergelijking, over het geheele gebied der atoomphysica, van de uitkomsten van de berekening aan die van het experiment.

Atoom- en molecuulspectra, verstrooiing van materie- en röntgengolven, electronentheorie der metalen, magnetisme en physica en chemie van de atoomkern vormen de gebieden waar, naar men in dit boekje vindt samengesteld, voor tal van verschijnselen eerst de golfmechanische behandeling de juiste overeenstemming tusschen berekening en experiment heeft gegeven. Ook ter verkrijging van een eersten indruk, hoever op een bepaald gebied onze kennis thans reikt, is het boekje geschikt.

Daar de geheele atoomphysica de revue passeert, kan vanzelfsprekend van een meer uitvoerige toelichting op vele plaatsen geen sprake zijn. Zeker niet geldt deze opmerking voor het belangrijke hoofdstuk over den kernbouw (50 pg.), waar een interessant, uitstekend leesbaar overzicht verkregen is. Wat vorm betreft, verdient ook de korte inleiding van het boek (6 pg.) extra vermelding.

Onmiskenbaar blijken wel sommige onderwerpen met een geringere liefde en beheersching der stof bewerkt. Een paar grove onjuistheden willen wij noemen. Op pg. 45 moet „Der Grundzustand des Triplettsystems ist also ebenfalls ein Singulett-Term” luiden: de grondtoestand ontbreekt (op deze pag. zijn storend twee tekenfouten in de golf functie  $r. 3$  v.b.). Op pag. 138, in verg. (7), stelt  $V(r)$  niet de potentiaal voor doch de electronendichtheid! Een te eng gedachte analogie in het primair verstrooiingsverschijnsel voor materie resp. röntgengolven speelt den schrijvers op verscheidene plaatsen parten. Pg. 155: Met eenige ontstelling leest men hier, dat de theorie der röntgenverstrooiing van von Laue over intensiteitsvragen „überhaupt keine Aussagen erlaubte”. En dat terwijl 99,9% der röntgenanalyses gebaseerd is op de intensiteitsinterpretaties volgens deze theorie. (Ook op pg. 152 wordt de theorie van von Laue reeds miskend, waar haar wordt toegedacht de uitgebreidheid der atomen te verwaarlozen. Von Laue noemt dezen invloed reeds in zijn eerste artikel). Pg. 167: Het aantal electronen in een volledige  $n-l$ -groep bedraagt  $2(2l + 1)$ . (In de uitdrukking (3) voor de diamagnetische susceptibiliteit staat hier bovendien een factor  $-\frac{Ne^2}{6mc^2}$  te kort en  $\frac{n^2}{Z^2}$  te veel). Nog een minder ernstige opmerking moge vermeld worden, omdat deze het onderwerp der homopolaire binding betreft. Op pg. 114 in de tabel voor het  $H_2$ -molecuul ontbreekt de nieuwste berekening (James en Coolidge 1933); de opgegeven overeenstemming (Hylleraas) verdwijnt, wanneer de nulpuntsenergie in rekening wordt gebracht.

J. M. Bijvoet.

\* \* \*

678.11(022)

H. P. Stevens and W. H. Stevens, Rubber Latex. Fourth Edition 1936. The Rubber Growers' Association, Inc. 19 Fenchurch Street, London E.C. 3, 223 bladz., 18 afb.,  $14 \times 21 \frac{1}{2}$  cm; gratis.

Blijkens de voorrede is het de bedoeling van de schrijvers geweest een korte populaire verhandeling over rubberlatex te geven. Als zoodanig is dit boekje volkomen geslaagd. Besproken worden: herkomst, eigenschappen, stabilisatie en concentratiemethoden van latex, mengsels van latex en vulstoffen, latexpasta's, de vulcanisatie van latex en van hieruit vervaardigde producten, het doppelproces en het anodeproces. Dan volgen verschillende toepassingen, zooals het bedekken en impregneeren van weefsels, het gebruik in verven en als kleefmiddel, het maken van schuim-rubber, het gebruik in de papierindustrie en voor weg- en vloerbedekking. Waar nodig, wordt naar de betreffende literatuur verwezen. Een uitvoerige lijst van Engelsche octrooien met korte beschrijvingen vult ruim 100 bladzijden.

Een bibliographie, registers van onderwerpen en octrooien besluiten dit vlot geschreven boekje, dat rec. warm kan aanbevelen aan hen, die met rubberlatex te maken hebben.

D. J. van Wijk.

\* \* \*

547.677.2(021)

L. F. Fieser, The Chemistry of Natural Products Related to Phenanthrene. Reinhold Publishing Corporation, New-York, 1936, XII + 358 pp.,  $15 \times 23$  cm, geb. \$ 6.50.

Het aantal natuurproducten, waarvan bekend is, dat zij van phenanthreen zijn afgeleid, is de laatste jaren sterk

uitgebreid. Nadat het onderzoek naar de structuur der sterolen en galzuren in 1932 tot het inzicht had geleid, dat in deze verbindingen het cyclopentenophenanthreen-ringsysteem moet worden aangenomen, bleken spoedig daarna de geslachtshormonen, de hartgiften en bepaalde saponinen ditzelfde ringsysteem te bevatten. Verder zijn ook de morphine-alkaloiden en de harszuren van hydrophenanthreen afgeleid.

In dit boek, dat deel uitmaakt van de Monograph Series van de American Chemical Society, wordt op voortreffelijke wijze een overzicht gegeven van het omvangrijke werk, dat verricht is ten einde de structuur van deze verbindingen op te helderen, terwijl ook de isoleering en de physiologische beteekenis dezer stoffen worden behandeld. Vooraf worden besproken de bereiding en eigenschappen van phenanthreen en derivaten, en van andere meerkernige aromatische koolwaterstoffen. Ook de synthese van phenanthreen-homologen wordt afzonderlijk behandeld, terwijl een apart hoofdstuk is gewijd aan de kankerverwekkende koolwaterstoffen. Van het onderzoek en de bereidingswijzen van deze stoffen, die bijna alle de phenanthreenkern bevatten, geeft de schrijver, die een belangrijk aandeel in deze onderzoekingen heeft gehad, een volledig overzicht. Terwijl de morphine-alkaloiden niet zoo uitvoerig worden behandeld, daar deze onderzoekingen voor een groot deel van voor 1929 dateeren, wordt van het structuuronderzoek der overige groepen van verbindingen een uitgebreide bespreking gegeven, waarbij de schrijver de historische ontwikkeling van het inzicht in de structuur duidelijk doet uitkomen. Dit alles, gevoegd bij de vele overzichtelijke reactieschema's en de talrijke literatuurcitaten, die verdere studie vergemakkelijken, (de literatuur is bijgewerkt tot 1 Febr. 1936), maken het geheel tot een boek, dat aan ieder, die in dit deel der organische chemie belangstelt, met warmte kan worden aanbevolen. De prijs is niet hoog.

J. W. Dienske.

\* \* \*

541.14(022)

J. Plotnikow, Allgemeine Photochemie. Ein Hand- und Lehrbuch für Studium und Forschung für Mediziner, Biologen, Agrikulturchemiker, Botaniker u.s.w., zweite Auflage. Berlin und Leipzig, Walter de Gruyter & Co., 1936, 909 pp.,  $16 \times 24$  cm, RM. 28.50, geb. RM. 30.—

Daar alles, wat maar eenigermate onder photochemie begrepen kan worden, vermelding heeft gevonden, kan dit boek voor een uitgebreiden lezerskring waarde hebben.

Onder „Ernährungsfragen der Zukunft” zijn onderwerpen behandeld, die beter tot een populaire publicatie beperkt hadden kunnen blijven. Bij de beschrijving van de verschillende stralingssoorten vinden wij een door Plotnikow ontdekt strooieffect voor het ultrarood, dat vooral optreedt bij hoogmoleculaire verbindingen. Bij eenige complexe bindingen kon een periodieke schommeling van dit effect worden aangetoond, hetgeen theoretisch nog van beteekenis kan worden.

Interessant is hetgeen vermeld wordt over de erytheemstralen. Het blijkt, dat de huid uit het ultraviolet een smal gebied absorbeert met een scherp max. bij 297 m $\mu$ ; door hetzelfde gebied wordt ook het bruinworden van verschillende vruchtenschillen bewerkt. Waarschijnlijk zijn tyrosine en histidine er voor verantwoordelijk.

Voor chemici is het vooral merkwaardig te vernemen, dat de kwantitatieve beschrijving van de photochemische processen principieel niet met behulp van de quantentheorie geschiedt, maar calorisch met de photochemische absorptiewet van Grotthuss—van 't Hoff; principieel niet, omdat door die wijze van berekening uit de photochemie het chemisch-individuele geschrap is. Tot welke absurditeiten dit aanleiding kan zijn, wordt ons op p. 218 door eenige voorbeelden gegeven. Ook het zoeken naar z.g.n. kettingreacties om de quantenopbrengst te doen kloppen,



kan als afschrikwekkend voorbeeld dienen. De methode, die hier gebezigd wordt, is de volgende: de chemische omzetting is evenredig aan de geabsorbeerde lichtenergie; deze is een functie van de concentratie aan absorberende photoactieve componenten, die gedurende de reactie verandert. Het verloop van de reactie met den tijd wordt dan quantitatief gevonden door de meting van de verandering in de absorptie. De genoemde functie wordt gegeven door de absorptiewet van Beer—Lambert, welke daarmee tot de fundamentele wet van de photochemie wordt gemaakt. Naast een beschrijving van de benodigde apparatuur, wordt in een afzonderlijk hoofdstuk de wiskundige behandeling gegeven van de „Kinetik und Statik der Lichtreaktionen”.

Alles bij elkaar genomen een werk, dat, vooral door de oorspronkelijkheid en den critischen geest van den auteur, op vele ingeroeste ideeën een nieuwen kijk kan geven en stimulerend werkt voor verder onderzoek.

E. Hellendoorn.

\* \* \*

66(021)

F. A. Henglein/ Grundriss der chemischen Technik. Verlag Chemie, G.m.b.H. Berlin, 1936, 470 pp. 4°, 278 afb., gereduc. prijs geb. RM. 16.80.

Het werk is in twee grote gedeelten gesplitst. In het eerste gedeelte worden de diverse chemisch-technische werkwijzen besproken, alsmede diverse apparaten. Verschillende goede teekeningen, photo's en schema's verlichten dit gedeelte. Een overzicht van de Deutsche industrie meer in het bijzonder en van de grootste wereldconcerns op chemisch gebied besluit dit gedeelte. Het tweede gedeelte bevat in hoofdzaak een beschrijving van de bereiding van diverse chemische producten.

Steekproeven hebben geleerd, dat het behandelde up to date is. Diverse aardige schema's geven een indruk van den samenhang van de verschillende producten en de grondstoffen, waaruit deze bereid worden. Het werk is in de eerste plaats bedoeld voor studeerenden, doch o.i. kunnen ook ouderen, in de industrie werkzaam zijnde, daarin verschillende belangwekkende gegevens aantreffen. Literatuuropgaven komen er praktisch niet in voor, dit is dan ook blijkens het voorwoord niet de bedoeling geweest. De uitvoering van het werk is keurig, zoowel papier, druk alsmede de afbeeldingen zijn af; het kan naast het gebruik van andere werken op dit gebied warm aanbevolen worden. De gereduceerde prijs van ca. f 10.— is het boek ten volle waard en maakt het o.i. mogelijk, dat het in ruimen kring verspreid zal worden.

A. W. van Seters.

## CHEMISCHE KRINGEN.

*Haarlemsche Chemische Kring.* (secretariaat: Ir. Ph. J. de Kadt, Verspronckweg 21, Haarlem). De bijeenkomsten vinden (tenzij anders vermeld) plaats in de leeraarskamer der 2<sup>de</sup> H.B.S., aan het Santpoorterplein, (ingang Hedastraat) en vangten te 20.15 precies aan.

1. Vrijdag 9 October 1936, Dr. A. L. Th. Moesveld, over: Ijsbestrijding.
2. Woensdag 11 November 1936, Dr. Ir. J. J. de Haas, over: Spreiding en electr. potentiaal aan grensvlakken.
3. Woensdag 16 December 1936, Prof. Dr. Ir. J. Böeseken, over: De betekenis van het per-azijnzuur.
4. Maandag 11 Januari 1937, Dr. Ir. A. Korevaar, over: Het systeem der wetenschappen.
5. Woensdag 10 Februari 1937. Excursie naar de Leidsche Sterrenwacht met daaraan verbonden toelichting door den Heer J. Ferwerda.
6. Dinsdag 9 Maart 1937. Ir. E. Ch. Prins, over: De roode draad door de octrooien van de stikstofbindingsindustrie.
7. In April 1937. Nader aan te kondigen.

Voorts ligt het in de bedoeling een „Symposium over kleefstoffen” te houden, waaraan bij voorkeur leden van onze Kring zullen medewerken; nadere berichten volgen t. z. t.

Tenslotte is nog een *Excursie* naar de Rubberfabrieken der Fa. Gebrs. Merens te Haarlem in voorbereiding.

\* \* \*

*Leidsche Chemische Kring.* Vergadering op 8 October a.s. des avonds te 8 uur in het Organ.-chem. Laboratorium der Universiteit, Hugo de Grootstraat 25. Dr. T. Folpmers (Rotterdam) zal spreken over het waterleidingsbedrijf te Rotterdam.

\* \* \*

*Utrechtsche Chemische Kring.* Agenda der gewone vergadering, welke Donderdag 8 October gehouden wordt in de groote collegezaal van het Pharm. Lab., Catharijnesingel 60:

1. Opening.
2. Notulen.
3. Verslag over 1934—1936.
4. Bestuursverkiezing.
5. Aanwijzing afgevaardigden naar den Raad van Overleg.
6. Vaststelling data gewone vergaderingen.
7. Vaststelling contributie.
8. Installatie nieuw lid: Jhr. Dr. V. H. v. d. Bergh.
9. Voordracht van Dr. J. M. Bijvoet, Amsterdam, over Silicaten.
10. Rondvraag.
11. Sluiting.

## PERSONALIA, ENZ.

Aan de Universiteit te Leiden is bevorderd tot doctor in de wis- en natuurkunde, op proefschrift „Highly phenylated hydrocarbons”, de heer S. Th. Bowden, geboren te Cwmavon, Port Talbot, Wales.

\* \* \*

Dr. A. J. Haagen Smit, hoofdassistent aan het organisch-chemisch laboratorium der Universiteit te Utrecht, is benoemd tot lector in de organische chemie aan het biologisch laboratorium van de Harvard University, Cambridge, Mass., U. S. A.

\* \* \*

Voor de afd. Rotterdam van de Ned. Ver. „Chemilabor” zal drs. J. M. Stevels een tweetal lezingen houden over „Chemische binding als electrostatisch verschijnsel”. De voordrachten worden gehouden op 6 en 27 October a.s. in Café „Monopole”, Kruiskade 20. Aanvang 8 uur.

\* \* \*

*Nederlandsche Sectie van den Internat. Verein der Chemiker-Coloristen.* Te Nijmegen heeft Zaterdag 26 September de oprichtingsvergadering plaats gehad der Nederlandsche Sectie van de I. V. C. C. onder voorzitterschap van Dr. H. B. Holsboer, directeur der Hogere Textielschool te Enschede. De sectie stelt zich ten doel de onderlinge band tusschen de in Nederland werkzame leden van de I. V. C. C. te bevorderen door het houden van bijeenkomsten en lezingen op textiel-coloristisch gebied. Tot verdere leden van het bestuur werden benoemd de heeren N. H. van Heek, Ir. Gerh. Jannink, beiden te Enschede, J. van Sillevoldt Jr. te Goor en L. A. Driessen te Leiden.

Na afloop van het huishoudelijk gedeelte volgde een tweetal lezingen, n.l. van Dr. Fischer—Hoechst over: Die Möglichkeiten der Colorierung einst und jetzt” en van den heer M. D. Rozenbroek te Delden over: „Enkele eigenschappen van katoenvezels in verband met den micellairen en capillairen bouw daarvan”, beide gevolgd door een opgewekte discussie. Na afloop van het wetenschappelijke gedeelte vereenigden de 35 aanwezigen zich tot een gemeenschappelijke maaltijd. Het ligt in de bedoeling van het bestuur der sectie twee of drie bijeenkomsten per jaar te organiseren. Voor eventuele nadere inlichtingen omtrent het lidmaatschap wende men zich tot den secretaris: L. A. Driessen, Heerengracht 81, Leiden.

\* \* \*

*Tables annuelles de constantes et données numériques.* Het „comité de gestion” is thans als volgt samengesteld: F. Joliot, président; P. Auger, secrétaire général; N. Thon, rédacteur en chef; R. Wurmser, trésorier; G. Champetier, C. Haenny en F. Perrin. Het adres der redactie is: Institut de chimie, 11, Rue Pierre Curie, Paris (5<sup>e</sup>). De publicatie der „Tables annuelles”, betrekking hebbende op de jaren 1931—1936, zal versneld plaats vinden in afleveringen; de achterstand moet einde 1937 ingehaald zijn. Te beginnen met dat tijdstip zal de publicatie jaarlijks regelmatig plaats vinden. Er zal vooral nadruk gelegd worden op een kritische behandeling en zeer systematische indeeling. Verschenen zijn zoeven: Joliot—Curie, Radioactivité, physique moleculaire, transmutations (1931—1936); Darmon, Pouvoir rotatoire (1931—1934) en Magat, Effet Raman (1931—1934).

## CORRESPONDENTIE, ENZ.

M. te 's-G. en anderen. Het verdient aanbeveling, brieven, welke men aan de Redactie zendt, vooraf te wegen. Zij betaalt menigmaal voor een brief van 21 of 22 g 12 cent strafporto.

\* \* \*

Men vraagt wie beschikbaar heeft 3.4- en 3.5-dinitrothaalzuur.

\* \* \*

*Portretten van chemici.* Naar aanleiding van een onlangs gestelde vraag, wijst men ons op de 3 reeksen (A, B en C) van „Portraits of Distinguished Chemists”, gepubliceerd in 1935 en 1936 door het Journal of Chemical Education, 20<sup>th</sup> and Northampton Streets, Easton (Pa.), U.S.A. Elke reeks omvat 16 portretten, 21 × 27 cm, (in portefeuille) en kost 1 dollar.

\* \* \*

*Inzendingen uit Nederl.-Indië*, waarvan de correctie aan de Redactie wordt overgelaten, worden *spoedig* geplaatst. De datum van *afzending* dient zooveel mogelijk als maatstaf voor de volgorde van opneming.

\* \* \*

*Afkortingen van tijdschriftnamen.* Men gebruike de afkortingen vermeld in Chem. Jaarboekje II op blz. 12—14. Indien men andere gebruikt, moeten zij op het Redactie-bureau veranderd worden, hetgeen vertraging veroorzaakt.

\* \* \*

Zestig reproducties van schilderijen en gravures, betrekking hebbende op de alchemie en eenige chemici en hun laboratoria zijn vermeld in de Ind. Eng. Chem. van Januari 1936. Fotografische afdrukken (8 × 10 inches) kosten 1½ dollar per stuk (adres: D. D. Berolzheimer, 50 East 41st Street, New-York, N.Y.).

\* \* \*

*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.

### Gevraagde betrekkingen\*) (plaatsing gratis voor leden).

No. 269. Chem. drs. (scheikunde, natuurkunde, microbiologie), 33 jaar, 7½ jaar werkzaam in de Java-suikerindustrie, zoekt verandering van positie (Indië of Nederland, eventueel ook buitenland).

No. 276. Dr. in 'de scheik., bacterioloog, 36 jaar, oud-ass. R. Univ., 4 jaar praktijk petroleumindustrie (tropen), 4 jaar praktijk pharm. industrie, ervaring corrosie, onderzoek levensmiddelen, watercontrole (drink- en bedrijfswater), alg. commercieele en industrieele ervaring, vlot spreker en goed stylist, leidende functies bekleed hebbende, bekend met Spaansch, zoekt betrekking hier, in het buitenland of in de tropen.

No. 294. Dr. in de scheikunde, organicus en bacterioloog, ervaren analyticus met veel laboratoriumpraktijk, research, ass. Univ. Utrecht, met 5 j. onderriservaring, zoekt passende betrekking.

No. 397. Scheik. ing., 27 jaar, met algemeene technische ontwikkeling, fysisch en electrotechnisch geïntereerd, binnen- en buitenlandsche ervaring op commercieel gebied, zoekt passende werkring of relatie's met firma's voor het geven van adviezen of het verrichten van technisch propaganda-werk.

No. 425. Scheik. ing., dipl. Delft, zoekt plaatsing bij chemisch bedrijf. Praktijk: 1½ jaar pharmaceutisch bedrijf, 1 jaar hoogovenlab., 7 jaar textiel-chemisch bedrijf, 1½ jaar lab. toxicologie, 1½ jaar research-lab.

No. 426. Scheik. ing. (Delft), 28 jaar, ook werktuigkundig goed onderlegd (massafabricage), ervaring in gasfabr., radiolampen-fabricage, zoekt betrekking.

### Plaatsing in werkverschaffing door bemiddeling der Commissie voor Tewerkstelling en Crisisfonds.

Voor werkloze chemici, die over eenige jaren ervaring na hun laatste examen beschikken, worden werkobjecten van technische

\*) Brieven te richten tot de Chem. Arbeidsbeurs, 's-Gravenhage, Willem Witsenplein 6 (met ingesloten porto voor doorzending).

strekking gezocht. Over organisatie en voorwaarden zie men het Chem. Weekblad van 21 Maart 1936, pag. 179.

Het werk kan beloond worden met f 1.300 à f 1.700 per jaar. Aan vereenigingen en industrieelen, die in het algemeen bereid zouden zijn een chemicus onder nader te omschrijven voorwaarden te laten werken, wordt verzocht, zich aan de Commissie T. & C. voorloopig bekend te maken, terwijl ook werkloze chemici, afgestudeerd aan Universiteit of Hoogeschool, die meenen voor deze plaatsingen in aanmerking te kunnen komen, schriftelijk bericht kunnen inzenden aan het Bureau van genoemde Commissie, gevestigd Willem Witsenplein 6, den Haag.

### Tijdschriftenlijst.

Nu een nieuwe uitgaaf van de Tijdschriftenlijst in bewerking is, zal het zeer op prijs worden gesteld, indien zij, die de lijst geregeld gebruiken, hun op- en aanmerkingen en wenschen *spoedig* zenden aan Ir. A. Slingervoet Ramondt, Laan 43, den Helder.

Opgaven van te vergeefs in die lijst gezochte tijdschriften worden ook gaarne verwacht. Voor zoover de vindplaats nog niet aan de Bibliotheekcommissie is bekend geworden, kan een lijstje er van in het Chem. Weekblad worden opgenomen.

Slechts met de krachtadige medewerking van de gebruikers der Tijdschriftenlijst kan deze geheel aan haar doel beantwoorden.

W. P. JORISSEN,

Voorzitter der Bibliotheekcommissie.

### VRAAG EN AANBOD.

Correspondentie wordt over deze rubriek niet gevoerd: de Redactie zendt alleen brieven door, waarvoor men porto insluit.

#### Ter overneming gevraagd:

Refractometer.

Polarimeter.

Microscop.

J. B. Cohen, Textbook org. chem. f. advanced stud., 3 dln.

Chem. Met. Eng., jaarg. 1933 en vorige jaargangen.

Het Gas, jaarg. 1911 en vorige jaargangen.

Laboratoriumgashouder, inhoud ongeveer 1 m<sup>3</sup>.

#### Ter overneming aangeboden:

Rec. trav. chim. 1920—1930.

Naturwissenschaften 1932—1935.

Centr. Bakt. Parasitenk. 1887—1897.

Chemische balans.

Microscop.

Laboratoriuminventaris.

Verbrandingsoven.

Nernst, Theoretische Chemie, 1921.

Cohen, Vorträge f. Aertzte u. physik. Chem., 1907.

Cohen, Studien zur chem. Dynamik, 1896.

Cohen & v. Romburgh, Vorl. u. anorg. Chemie, 1906.

Cohen, Louis Pasteur, 1922.

Holleman, Leerb. der chemie, 2 dln., 1918.

Holleman, Pract. oefeningen i. d. org. chemie, 1918.

Knox, Physico-chem. calculations, 5e dr.

Mellor, Higher mathematics for stud. of chem. a. phys. 1919.

Planck, Thermodynamik, 1921.

v. Lommel, Experimental-Physik, 1913.

de Meester, Invloed druk op reactiesnelheid, 1928.

Zsigmondy, Kolloidchemie, 1920.

Henrich, Theoriën d. org. Chemie, 1921.

Bernthsen, Kurzes Lehrb. d. org. Chemie, 1921.

Le Blanc, Electrochemie.

Ostwald, Grundriss, 1920; Grundlinien, 1919; Grundlagen, 1917.

Rec. trav. chim. 38 (1920) tot heden.

India Rubber J. 1911—1925 en 1930—heden.

Chem. Abstracts 1933 en 1934 geb., 1935 in afl.

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

### ERRATUM.

Regel 6 van kolom 2 van blz. 575 moet regel 3 worden.