

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. — Symposium over chemie en luchtbescherming. — Sectie voor Kolloïdchemie. — Bond voor materialenkennis (bijeenkomst van den kring voor verf, rubber, asphalt en andere plastische materialen op 17 Nov. 1936). — Aanbieden betrekkingen, werk, subsidies, enz. — Gevraagde betrekkingen. — Plaatsing in werkverschaffing door bemiddeling der Commissie voor Tewerkstelling en Crisisfonds. — Volontairs-plaatsen. — Ir. J. G. Elsen, Moderne quantenmechanica en het benzolprobleem. III. — Dr. Ir. S. H. Bertram en Dr. ing. H. Mendel, Boeton-asphalt en zware waterstof (deuterium). — Boekaankondigingen. — Chemische kringen. — Personalialia, enz. — C. G., Titelopgave van publicaties van algemeen karakter. II. — Correspondentie, enz. — Vraag en aanbod. — Verbetering:

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

Te 's-Gravenhage is in den ouderdom van 67 jaren
overleden Dr. J. D. Filippo, oud-directeur van den Keurings-
dienst van Waren aldaar, lid der Nederl. Chem. Vereeniging.

Candidaat-leden:

30. Liebert (Ir. J. L.), den Helder, Binnenhaven 52, *huisgenoot-lid*; voorgesteld door Ir. F. Liebert, den Helder en Mej. Ir. E. van West te Dordrecht.
31. Brandhof (C. van den), chem. cand., den Haag, Emmastraat 169; voorgesteld door Dr. W. B. van Horssen en Dr. J. P. Werre, beiden te Leiden.
32. Vries (K. A. de), chem. cand., den Haag, Larixlaan 73; voorgesteld door Dr. W. B. van Horssen te Leiden en drs. L. J. van Klinkenberg, den Haag.
33. Nijssen (Mej. dra. J. G. H.), Epse bij Deventer, „De Buitenkamp”; voorgesteld door drs. E. A. C. Bartstra te Groningen en drs. A. J. Staverman te Leiden.
34. Boldingh (J.), chem. cand., Amersfoort, Voltastraat 10; voorgesteld door drs. J. Oosterman te Amersfoort en drs. H. Kunst te Hilversum.
35. Amerongen (G. J. van), chem. cand., Amersfoort, Kon. Wilhelminastraat 13;
36. Bruyl (Mej. M.), chem. cand., Utrecht, Rembrandtkade 43;
37. Hamaker (J.), chem. cand., Utrecht, Zuilenstraat 17;
38. Reiding (D.), chem. cand., Arnhem, Poggenbeekstraat 2;
39. Wijga (P. W. O.), chem. cand., Utrecht, Buys Ballotstraat 41; allen voorgesteld door Dr. K. Piepenbroek te Utrecht en drs. J. J. A. Blekkingh Jr. te Zeist.
40. Kok (J. F.), apotheker, Leiden, Rapenburg 104; voorgesteld door Mej. Dr. A. J. Steenhauer en Prof. Dr. J. J. L. Zwikker, beiden te Leiden.
41. Baumgardt (J. P.), chem. cand., Bilthoven, Overboschlaan 39a;
42. Weenig (C. F.), chem. cand., Hilversum, Alexanderlaan 59; beiden voorgesteld door Dr. Th. Strengers en Dr. R. C. Kanters, beiden te Utrecht.
43. Nobel (P. Chr.), chem. cand., Purmerend, Melkweg 3;
44. Muller (G. J.), Amsterdam-Z., Uiterwaardenstraat 392II, 2e ass. anorg. chem. lab. Gem. Univ.;

45. Meerman (P. G.), chem. cand., IJmuiden-O., Lijsterlaan 28;
46. Dorp (D. A. v.), chem. cand., Hilversum, Vaartweg 65; allen voorgesteld door Dr. H. Gerding en Dr. J. L. Meijering, beiden te Amsterdam.
47. Eck (C. L. Pantkaleon van), chem. stud., Leiden, Rapenburg 113;
48. Visser (A. Th.), chem. stud., Leiden, Botermarkt 15;
49. Block (Ch. H.), chem. stud., Voorburg, Oosteinde 213;
50. Vennen (D. v. d.), chem. stud., den Haag, Apeldoornsche-
laan 17;
51. Kroese (H. A. Stenfert), chem. stud., Leiden, Rapenburg 13; allen voorgesteld door Dr. J. van Alphen en Dr. J. W. Boehmer, beiden te Leiden.
52. Gonggrijp (J. H.), cand. scheik. ing., Delft, Binnenwater-
sloot 12; voorgesteld door Dr. Ir. M. C. F. Beukers, den Haag en Dr. Ir. J. J. de Haas te Rotterdam.

Veranderingen aan te brengen in de ledenlijst 1936.

- Blz. 25: Arlman (drs. E. J.), den Haag, 3e Braamstraat 28.
 „ 27: Bie (Ir. G. J. van der), Buitenzorg, Java (N. O.-I.),
 technol. b.d. Rubber Research Afd. v. h. Proefstation
 W. Java.
 „ 29: Bon (drs. W. F.), Amsterdam-Z., Merwedeplein 28huis,
 bedrijfsleider v. d. Erdalfabrieken N. V.
 „ 34: Cohen (Dr. F. H.), Amsterdam-Z., J. W. Brouwersstraat 20.
 „ 37: Dongen Torman (Ir. P. van), Scheveningen, Zwolsche-
 straat 231³.
 „ 38: Duuren (drs. A. J. van), Amsterdam-Z., Kribbestraat 231.
 „ 44: Haas (drs. P. de), Maartensdijk (post de Bilt), Bilt-
 scheestraatweg 63.
 „ 47: Hoeffelman (Ir. J. M.), Amsterdam-C., Prinsengracht 1015.
 „ 50: Hudig (J.), cand. scheik. ing., Delft, Phoenixstraat 33.
 „ 55: Kok (Ir. J. E. F. de), den Haag, Nieuwe Parklaan 7,
 directeur-generaal v. d. Kon. Petr. Mij.
 „ 59: Lieshout (Dr. A. K. W. A. van), Utrecht, Nic. Beets-
 straat 6bis, scheik. b. d. Alg. Norit-Mij.
 „ 83: Veen (Dr. A. G. van), Batavia-C., Java (N. O.-I.), Pas-
 oeroeanweg 10, hoofd v.d. chem. afd. v. h. Geneesk. Lab.
 „ 89: Weijs (D. A. A.), chem. cand., Leiden, Groenhovensche-
 straat 10.

Vrijdag 20 en Zaterdag 21 November a.s. is in verband
met het te Leiden te houden Symposium over Chemie en Lucht-
bescherming het Bureau v. d. Vereeniging in den Haag gesloten.

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.).

Symposium over Chemie en Luchtbescherming.

De toegangskaarten voor dit symposium worden uiterlijk
16 November aan degenen, die zich hebben aangemeld, ver-
zonden. Hun, die op 18 November nog geen kaart in hun bezit
hebben, wordt verzocht bij het Redactie-bureau, Zoeterwoudsche-
singel 18 te Leiden, te reclameeren.

Sectie voor Kolloïdchemie.

Het bestuur stelt zich voor om in Dec. a.s., ter gelegenheid van de Algemeene Vergadering der Nederlandsche Chemische Vereeniging, te Amsterdam, in samenwerking met de Sectie voor Fysische Chemie een gezamenlijke vergadering te beleggen.

Leden, die hier een voordracht wenschen te houden, worden uitgenoodigd zich bij ondergeteekende aan te melden onder opgave van titel en geschatten tijdsduur der voordracht.

De Secretaris, R. HOUWINK,
Uiverlaan 7, Eindhoven.

Bond voor Materialenkennis.

Bijeenkomst van den *Kring voor verf, rubber, asphalt en andere plastische materialen*, te houden op Dinsdag 17 November 1936 te Utrecht in Hotel Terminus, Stationsplein, te 19 uur 30.

Agenda, zie blz. 663.

1. Korte inhoud van de voordracht van Ir. P. J. W. Soudijn: „Elastische nawerking van rubber”.

1. Overzicht van hetgeen in de rubberliteratuur wordt ondergebracht onder elastische nawerking. 2. Elastische nawerking van ruwe rubber na rekken en de factoren, welke invloed hebben op de snelheid van de elastische werking. 3. Elastische nawerking van ge vulcaniseerde rubber na rekken. 4. Elastische nawerking van geplasticeerde rubber na kalanderen.

2. Korte inhoud van de voordracht van Dr. R. Houwink: „Elastische nawerking bij kunstharsen”.

Behandeld wordt de elastische nawerking zoowel van 3-dimensionaal gebouwde kunstharsen als van kunstharsen met kettingvormige moleculen. Aangetoond wordt, dat bij beide soorten de nawerking in het bijzonder bij temperatuurverhooging plaats vindt. Experimenten wijzen aan, dat in het algemeen de mogelijkheid voor elastische nawerking toeneemt bij stijgenden polymerisatiegraad, waaraan echter een maximum verbonden schijnt te zijn.

3. Korte inhoud van de voordracht van Dr. R. N. J. Saal: „Elastische eigenschappen van asphalt-bitumen”.

1. Elastische verschijnselen bij afschuiving onder constante afschuifspanning: a. bij den aanvang der afschuiving; b. na wegneming der afschuifspanning (elastische nawerking). 2. Voorbeelden. 3. Samenhang met andere eigenschappen van asphaltbitumen. 4. Mogelijke verklaring der elastische eigenschappen uit de hypothesen over den bouw van asphalt-bitumen. 5. Beteekenis van de praktische toepassing van asphalt-bitumina.

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

Wie leidt te Utrecht of omstreken op voor het M.O.-examen scheikunde? Brieven te richten tot de Redactie (Leiden; Zoeterwoudsche Singel 18).

Gevraagde betrekkingen *) (plaatsing gratis voor leden).

No. 33. Dr. in de scheikunde, physico-chemicus, met eenige jaren practijk in wetenschappelijk-technisch researchwerk, zoekt werkkring, ook buitenlands.

No. 84. Chem. drs., 28 jaar, organicus en bacterioloog, laboratoriumpraktijk levensmiddelenonderzoek en chem.-pharm. industrie, zoekt betrekking.

No. 90. Chem. drs., bekend met levensmiddelenleer en bacteriologie, zoekt betrekking.

No. 255. Scheik. ing., diploma Delft, met ervaring in brandstoffenchemie, zoekt betrekking.

No. 258. Chem. drs., bekend met levensmiddelenleer en bacteriologie, met goede talenkennis, zoekt betrekking.

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. 451. Vrouw. scheik. ing., diploma 1927 (met lof), praktijk: org. praep. werk, textielonderzoek, zoekt betrekking.

**) Men raadplege ook steeds de advertenties.

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

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 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 industrieën, 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.

VOLONTAIRSPLAATSEN DOOR BEMIDDELING DER COMMISSIE VOOR TEWERKSTELLING EN CRISISFONDS.

De Commissie voor Tewerkstelling en Crisisfonds, Willem Witsenplein 6, den Haag (*spreekuur: iederen Donderdag van 1.30 tot 3 uur*) maakt afstudeerende chemici opmerkzaam op de gelegenheid tot overleg met haar voor het vinden van een volontairsplaats in werk op door hen gewenscht gebied.

Verscheidene laboratoria hebben zich reeds bereid verklaard een of meer volontairsplaatsen beschikbaar te stellen, vele anderen zullen dit vermoedelijk doen, wanneer de Commissie daarom ten behoeve van een werklozen chemicus zou verzoeken. Zoo noodig kan de Commissie in de door volontairs gemaakte onkosten bijdragen of zelfs een bescheiden tegemoetkoming in levensonderhoud geven.

In totaal waren in October onder de auspiciën der Commissie werkzaam 26 personen, van welke 20 in hoogeschoollaboratoria, 6 in practijk- of fabriekslaboratoria.

Zie voor de volontairsplaatsen B tot P blz. 644 van den loopenden jaargang van dit Weekblad.

Q. Scheikundig laboratorium der Vrije Universiteit, de Lairessestraat 174, Amsterdam. Leider: Prof. Dr. Ir. J. Coops. 1e onderwerp: organisch-preparatief werk, 2e onderwerp: anorganisch-chemisch onderzoek. Schriftelijke aanmelding bij Prof. Coops en bij de Commissie T. & C.

V. Lab. voor fysische chemie en colloidchemie der Landbouwhoogeschool, Heerenstr. 16, Wageningen, Dir.: Dr. H. J. C. Tendeloo. Onderwerp in overleg met den practisant te kiezen. Hetzij algemeen fysisch- of colloïd-chemisch of op het gebied der bodem-colloïden. Schriftelijke aanmelding bij Dr. Tendeloo en bij de Commissie T. & C.

W. Keuringsdienst van Waren te Zutphen. Onderwerp, verband houdend met het onderzoek van levensmiddelen (één of twee volontairsplaatsen). Schriftelijke aanmelding bij den Directeur van den Keuringsdienst of bij de Commissie T. & C.

X. Instituut voor Tropische Hygiëne, Mauritskade 57, Amsterdam. Onderzoek naar de samenstelling van de koolhydraten der kapselbacteriën. Aanmelding bij Prof. Dr. E. P. Snijders of bij de Commissie T. & C.

II. Keuringsdienst van Waren Keizersgracht 732, Amsterdam. Directeur: Dr. A. van Raalte. Onderwerp: in overleg met den practisant te kiezen op het gebied der biochemie of levensmiddelenchemie. Schriftelijke aanmelding bij Ir. J. Straub, Keizersgracht 732, Amsterdam-C.

Z. Keuringsdienst van Waren, Utrecht, Rijnkade 2. Onderwerp, verband houdend met de dagelijksche onderzoekingen, in overleg met den directeur vast te stellen. (Aanmelding bij den directeur of bij de Commissie T. en C.).

Aan leiders van laboratoria, die plaatsen voor practicanten beschikbaar hebben, wordt verzocht dit aan de Commissie te melden onder inzending van een bericht ter opneming in deze rubriek.

Oproep aan de leden,
zie blz. 661—663.

Symposium over Chemie en Luchtbescherming,
voor het programma zie blz. 662—663.

530.146 : 547.532

MODERNE QUANTENMECHANIKA EN
HET BENZOLPROBLEEM, IIIdoor
G. ELSEN.

§ 5. *Inleiding.* Voor eenigen tijd *) zijn in dit tijdschrift eenige van de belangrijkste grondstellingen der moderne quantenmechanika behandeld, met het doel deze op het benzolprobleem toe te passen en hierdoor een beter inzicht te verkrijgen in de verschillende vraagstukken, die voor de *organische* chemie van het grootste belang zijn. Het is m.i. thans langzamerhand tijd geworden, dit vraagstuk weer nader te bezien, daar de revolutionaire ontwikkeling van de moderne atoomtheorieën nagenoeg geheel tot haar doel is gekomen en deze theorieën in den tegenwoordigen tijd (1936) meer specialiseerend werken dan nieuwe fundamentele veranderingen tot stand brengen.

Wij hebben in het eerste deel verklaard, dat het onze bedoeling is voor alles te lastige mathematische beschouwingen te vermijden; het nadeel van een niet volkomen weergave van fundamentele formuleeringen achterstellend bij de uit de theorie voortvloeiende, voor chemici belangrijke resultaten. Ook thans zullen wij ons niet verdiepen in uitweidingen, die in een handboek thuis behooren, maar meer datgene naar voren brengen, wat onze eigen studie verdiept en onze kennis van de wereld der verschijnselen in de organische scheikunde vermeerderd.

Voor een beter begrip van de stof, welke wij thans zullen bespreken, geven wij nog een kort overzicht van datgene, wat wij hebben behandeld: de binding van de atomen der elementen volgens de moderne quantenmechanika en de logische afleiding van hun valenties uit de bezetting der „cellen” van de atomen.

Zooals bekend, gaat de theorie van Rutherford-Bohr van 1913 ter verklaring van de energieniveaus, welke in het licht voorkomen, uit van een negatief geladen elektron, hetwelk zich in bepaalde onveranderlijke cirkelvormige banen om de zware positieve kern heen beweegt. Is de straal van deze cirkelbaan a , en wordt zij doorlopen met een hoeksnelheid ω , dan bestaat volgens de derde wet van Kepler de onderlinge betrekking

$$\frac{Ze^2}{m} = \omega^2 a^3$$

tusschen de beide genoemde (machten van) grootheden, met Z , het kernladings-getal van het element, e de lading en m de massa van het elektron. Dit volgt eenvoudig uit de gelijkheid van de middelpuntvliedende kracht $m a \omega^2$ en de Coulomb'sche aantrekkingskracht $\frac{Ze^2}{a^2}$ van het beschouwde systeem.

Uit de quantiseeringsvoorwaarden der cirkel-(of ellips-)banen (welke de oude atoomtheorie ons levert) leidt Bohr nu — en dit is wel het belangrijkste resultaat van zijn theorie geweest — een betrekking af, die in staat was aan de *experimenteele* formule van Balmer over de spektraaltermen der atomen

$$\frac{1}{\lambda} = \nu = R \left(\frac{1}{4} - \frac{1}{n^2} \right)$$

een *theoretischen* grondslag te verschaffen.

Deze formule, welke Balmer in 1884 afleidde uit de zes toen bekende waterstoflijnen — thans zijn er meer dan 35 vastgesteld — bevat nl. een universele konstante R , de z.g. Rydberg'sche konstante, in 1899 door den Zweed Rydberg als één der *belangrijkste natuurkonstanten* herkend. Doordat Balmer zijn formule oorspronkelijk in een andere gedaante had opgesteld, nl.

$$\lambda = 3645.6 \frac{n^2}{n^2 - 4}$$

trad. deze konstante niet onmiddellijk voor den dag, maar pas vier jaar na deze formuleering. Zij werd door Paschen ³⁵⁾ voor waterstof zeer nauwkeurig experimenteel gemeten:

$$R_H = 109677.69 \text{ cm}^{-1};$$

men was nl. hierdoor in staat nog onbekende spektraalfrequenties van H_2 vooruit te berekenen en aan de ervaring te toetsen. Nog steeds geldt de astronomisch nauwkeurige overeenstemming tusschen theorie en experiment van de spektraallijnen der z.g. Balmerreeks van waterstof — pas in de 7de decimaal treedt een afwijking op — als één der weinige voorbeelden van de raadselachtige exactheid der natuur. Dit blijkt verder ook uit het feit, dat thans, 20 jaren later, de aangenomen waarde van R ($R_H = 109677.759$) slechts een verschil vertoont in de 8ste decimaal.

De genoemde formuleering van de Balmer-serie werd later in iets anderen, meer algemeenen vorm gegoten, nl.:

$$\nu = R \left(\frac{1}{m^2} - \frac{1}{n^2} \right) \quad (m = 1, 2, 3, 4 \text{ en } 5; n > m)$$

waarmede gewoonlijk de tabellen der spektraallijnen worden berekend. De theoretische afleiding van deze konstante door Bohr, welke wij hierboven reeds even aanstipten, is het gevolg van de invoering van de bekende wet van Planck-Einstein over de energiewaarde van de straling der atomen. Volgens deze wet hangt nl. de frequentie ν van een elektromagnetische lichtgolf alleen af van het energieverschil $E_1 - E_2$ vóór en na het uitzenden van de golf, welk energieverschil op de volgende wijze in verband staat met de frequentie ν (of beter: het golfgetal per sec)

$$h\nu = E_1 - E_2.$$

Hierin is h de bekende konstante van Planck met als waarde $h = 6.54 \cdot 10^{-27}$ erg. sec.

Het is nu mogelijk de formule van Balmer in de volgende gedaante om te zetten:

$$h\nu = h\nu'c = \frac{Rhc}{m^2} - \frac{Rhc}{n^2} = E_2 - E_1;$$

m heeft dan betrekking op den normalen toestand der atomen, dus den energie-armeren, n op den energie-rijkeren toestand. ν is het hierboven genoemde golfgetal met als dimensie sec^{-1} en ν' het omgekeerde van de golflengte van de elektromagnetische lichtgolf, — dus $\frac{1}{\lambda}$ — met als dimensie cm^{-1} *).

*) Er wordt in den tegenwoordigen tijd niet steeds streng onderscheid gemaakt tusschen golfgetal en frequentie; de energieformule van Einstein bevat echter steeds de *snelheid van het licht* als konstante.

³⁵⁾ F. Paschen, Ann. Physik 50, 901 (1933) (1936).

*) G. Elsen, Chem. Weekblad 30, 310, 322 (1933).

Uit deze vergelijking blijkt duidelijk de mogelijkheid, de stralingsenergie te koppelen aan een overgang van het elektron van den éénen stationnair toestand naar den anderen, bij welken sprong dus een zeer bepaald energiequantum wordt uitgestraald als elektromagnetische lichtgolf. Het gelukte nu Bohr, verder de konstante van Rydberg uit te drukken in grootheden, die alle experimenteel bepaald waren, nl.:

$$R = \frac{2\pi^2 m e^4}{h^3 c} = \frac{2\pi e^5}{h^3 c} \left(\frac{m}{e}\right).$$

Vult men hierin de getalswaarden in, dan vindt men voor R : $1.0955 \cdot 10^5 \text{ cm}^{-1}$, hetgeen een buitengewoon mooi bewijs is van de theorie van Bohr.

Naar gelang de theorie nu verder werd uitgebreid, werden ook de moeilijkheden met de verklaring en rangschikking van het experimenteel materiaal groter en het is voornamelijk door het feit, dat de hypothese van Rutherford-Bohr door haar karakter van postulaten-theorie het noodzakelijke fundament niet kon verschaffen, dat de golfmechanika deze beschouwingen kon omverwerpen en de energiewaarden van het atoom exakt uit één formuleering kon berekenen, die het fundament is geworden van het geheele moderne gebouw van onze fysische atoomtheorieën.

Het was in 1925, dat door Goudsmit en Uhlenbeck³⁶⁾ een belangrijke uitbreiding werd gegeven aan onze voorstellingen van de beweging van het elektron in het atoom. In de oude quantentheorie werden nl. 3 quantumgetallen, n , l en j ingevoerd, met welke drie parameters de omloopbanen geheel werden vastgelegd. Bovengenoemde onderzoekers voerden nu een nieuwen vrijheidsgraad van het elektron in, waarmede de richting van de draaiende beweging van het elektron zelf in één zelfde baan werd vastgelegd. Vroeger werd deze vektor aan het zware positieve ion toegekend. De hypothese van het „tollende” elektron, — de elektronenspin met haar impulsmoment — heeft verstrekkende resultaten gehad in de rangschikking der „multiple” lijnen van de spektra der elementen en der molekulen, zooals uit § 6 ook zal blijken.

Belangrijk was nu, dat over de koppeling van de elektromagnetische lichtgolf aan de beweging van het elektron nog niets in vergelijking was gebracht, waarbij wij de klassieke electronentheorie van Lorentz en het correspondentieprincipe van Bohr natuurlijk buiten beschouwing laten. Het was de Broglie, die in 1924 zijn beroemde hypothese invoerde, waarin de beweging van een elektron *aequivalent* werd gesteld aan een golfbeweging van hypothetische materiedeeltjes, hetgeen een eerste schrede in de richting van de moderne formuleering der golfmechanika betekende. De golflengte van deze trillingen bedroeg

volgens zijn hypothese $\lambda = \frac{h}{mv}$ (m = massa, v = snelheid van het elektron), zoodat de z.g. „elektronengolven” afhankelijk waren van de snelheid der elektronen. Zoo werd reeds in de theorie een brug gelegd tusschen de beweging van het elektron en een golftrilling in — voorloopig hypothetische — materiedeeltjes. Van de grootste betekenis was echter het feit, dat in 1927 deze elektronengolven ook experimen-

teel konden worden aangetoond³⁷⁾ door reflectie van elektronen aan een nikkelkristal: de golflengte van deze trillingen gehoorzaamden inderdaad aan de formule van De Broglie. Dit was een teken, dat men zich op den juisten weg bevond, het verband tusschen de elektromagnetische lichtgolf en de bewegingsenergie van het elektron te ontdekken.

In 1926 was het Schrödinger, die aan de materiegolven dezelfde eigenschappen toekende als aan de gewone lichtstralen (bijv. brekingseigenschappen, enz.), door de opgestelde formule voor het licht te doen gehoorzamen aan de voor deze stralen geldige golfvergelijking. De verkregen formuleering:

$$\Delta \psi + \frac{8\pi^2 m}{h^2} (E - V) \psi = 0 \quad (3)$$

werd binnen een tweetal jaren het fundament van al onze verdere atoomhypothesen. Hierin stelt ψ , zooals bekend, de amplitude, E de totale en V de potentieele energie van het beschouwde elektron voor. De oorzaken van de diskrete atomeigenschappen volgt logischerwijs uit de diskrete eigenschappen van de materiegolven van de Broglie, die immers met:

$$\lambda = \frac{h}{mv} = \frac{h}{\sqrt{2m(E-V)}} \quad (E_{\text{kin}} = \frac{1}{2} mv^2 = E - V)$$

als materiegolf met dezelfde konstante h ($= 6.547 \cdot 10^{-27}$ erg. sec) is verbonden met hun golfenergie als de frequentie van de lichtgolf met de energie van de lichtquant. De oplossing van de differentiaalvergelijking

$$\frac{h^2}{8\pi^2 m} \Delta \psi + (E + \frac{Ze^2}{r}) \psi = 0 \quad (3a)$$

is uit een som van „eigen trillingen” opgebouwd. Bij elke „eigenwaarde” van den parameter (E) behoort een „eigenfunctie” als oplossing van de differentiaalvergelijking.

De berekening voor waterstof van de eigenwaarden van dezen energieparameter E blijkt precies de vergelijking voor de Balmer-serie te leveren:

$$E = - \frac{4\pi^2 m Z^2 e^4}{h^2 n^2} \quad (\text{met } n = 1, 2, 3; 4 \dots) \quad (4)$$

Hiermede verschijnt deze formule als logisch onderdeel van de algemeen geldende golfvergelijking. Slechts de wet van Coulomb voor het krachtveld van het elektron is in het systeem „positieve kern-elektron” ingevoerd; de beweging van het elektron zelf in een quantenbaan van Bohr is echter geheel buiten beschouwing gelaten. Kenmerkend voor de nieuwe quantenmechanika is dus, dat wij de plaats van het elektron op één of andere baan niet kunnen aangeven; de ψ -functie geeft in haar veranderd karakter door de ingevoerde materiegolf van De Broglie de *waarschijnlijkheid* van de plaats van een stationnair toestand (uitgedrukt door de complexe grootte $\psi\psi^*$) aan door de verdichtingen van een statistische wolk. Volgens Schrödinger bevindt zich de lading van het elektron niet op één bepaalden bol op één bepaalde plaats, maar is in de ruimte als ruimte-

³⁶⁾ S. Goudsmit en G. E. Uhlenbeck, *Physica* 5, 266 (1925). *Z. Physik* 35, 618 (1925).

³⁷⁾ G. J. Davisson en L. H. Germer, *Nature* 119, 558 (1927); *Phys. Rev.* 30, 705 (1927); E. Rupp, *Ann. Physik* 85, 981 (1928) en G. P. Thomson, *Proc. Roy. Soc.* 117 (A) 600 (1928). Als boekwerk in 1931 verschenen: H. Mark en Wierl, *Die exp. und theor. Grundlagen der Elektronenbeugung*, *Fortschr. Chem., Physik, physik. Chem.* 21, 4 (1931).

lading „uitgesmeerd”. De berekening leert, dat de maxima van deze verdichtingen overeenkomen met de stralen der oude omloopsbaan van Bohr.

Een tweede resultaat van groote beteekenis was, dat de golfvergelijking van Schrödinger in staat was een interpretatie te geven van de h o m o o p o l a i r e binding en men bijv. in waterstof den kernafstand, den dissociatiearbeid en de kerntrillingsfrequentie kon berekenen. In zooverre was eveneens belangrijk het nieuw ingevoerde principe, welke logisch uit de theorie voortvloeit, om de plaatsen van twee elektronen te beschrijven in de zes-dimensionale configuratieruimte $U(x_1y_1z_1x_2y_2z_2t)$ in plaats van in een drie-dimensionale. Hiermede wordt alleen de *waarschijnlijkheid* aangegeven, dat bij de uitzending van de lichtfrequentie het deeltje zich in volume-element $x_1y_1z_1$ of $x_2y_2z_2$ bevindt, niet of dit deeltje No. 1 of deeltje No. 2 is. De waarde van de potentieele energie $V(x_1 \dots z_2)$ der beide elektronen moet dus identiek blijven bij verwisseling der indices 1 en 2: de funktie moet *symmetrisch* zijn in zijn indices. Door de invoering van de nieuwe formule voor de potentieele energie luidt de algemeene golfvergelijking:

$$-\frac{h^2}{8\pi^2m}(\Delta_1 + \Delta_2)\psi + (V'(x_1y_1z_1) + V'(x_2y_2z_2))\psi = E\psi$$

met de oplossingen der eigenwaarden:

$$\psi_{ik}(x_1 \dots z_2) = \psi_i(x_1y_1z_1) \psi_k(x_2y_2z_2) \text{ en } \psi_{ki}(x_1 \dots z_2) = \psi_k(x_1y_1z_1) \psi_i(x_2y_2z_2). \quad (5)$$

Deze oplossing beteekent, dat bij iedere eigenwaarde E_{ik} — verondersteld is, dat de eigenwaarde E_i en de eigenfunctie ψ_i van den toestand i bekend zijn — er twee eigenfunkties ψ_{ik} en ψ_{ki} zijn, hetgeen beduidt, dat de twee elektronen wederzijdsch hun plaats kunnen verwisselen: het probleem is, zooals men dit noemt, *ontaard*. De storingstheorie leert ons, dat de ontaarding door de invoering van de storingsfunkties $E_{ik} + \epsilon'_{ik}$ en $E_{ik} + \epsilon''_{ik}$ opgeheven kan worden*). Er verschijnt dan zoodoende één symmetrische eigenfunctie σ' en één antisymmetrische σ'' als eindoplossing:

$$\sigma = \alpha(\psi_{ik} + \psi_{ki}) \text{ en } \sigma'' = \beta(\psi_{ik} - \psi_{ki}) \quad (6)$$

en de oorspronkelijke enkelvoudige spektraalterm wordt nu gesplitst. (In de eerste benadering wordt $\sigma = \delta = 1 : \sqrt{2}$).

Het probleem is voor waterstof met zijn twee elektronen opgelost in 1927 door London en Heitler, De Coulomb'sche aantrekkende en afstootende krachten van de twee elektronen 1 en 2 en de beide kernen a en b zijn ingevoerd in de afstanden r_{a1} , r_{b1} , en r_{a2} , r_{b2} tot de kernen en een onderlinge afstand r_{22} , zoodat de golfvergelijking van Schrödinger wordt:

$$\Delta_{12}\psi + \frac{8\pi^2m}{h^2} \left\{ E - \left(\frac{e^2}{R} + \frac{e^2}{r_{12}} - \frac{e^2}{r_{a1}} - \frac{e^2}{r_{a2}} - \frac{e^2}{r_{b1}} - \frac{e^2}{r_{b2}} \right) \right\} \psi = 0.$$

Door Sugiari³⁸⁾ is hiermede de kernafstand tuschen de beide H-kernen berekend: in plaats van den

experimenteelen afstand van $0.75 \cdot 10^{-8}$ cm werd 0.79 gevonden; de kerntrillingsfrequentie was i. p. v. $4.4 : 4.8 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$.

Van groote beteekenis is nu de *verdere uitbreiding van de golfmechanika* in deze jaren, die in het z.g. *Pauli-verbod* zijn belangrijkste formuleering vindt. Volgens dit (zuiver experimenteel opgestelde) principe mogen de quantumgetallen n , l en s van twee of meer elektronen nooit geheel identiek zijn; twee systemen van quantumgetallen, die door verwisseling van twee elektronen uit elkaar ontstaan, stellen één en denzelfden toestand voor: deze zijn experimenteel niet van elkaar te onderscheiden. De elektronen met dezelfde quantumgetallen n (hoofdquantumgetal) en l (azimutale quantumgetal) worden *a e q u i v a l e n t* genoemd. Het hiermede (éénduidig) bepaalde energieniveau E_{nl} moet nu verder volgens het Pauli-principe van elkaar verschillen. Dit kan nu, of door verschil in richting van l (dus een draaiing bijv. door een magnetisch veld, van de „baan”impulsvektor l), of door verschil in richting van de spinimpuls s van het elektron, waardoor uit oorspronkelijk drie quantumgetallen er vier ontstaan. Eén bepaalde elektronen-„cel” n, l kan dus dubbel bezet zijn: het derde quantumgetal s der tegengesteld gerichte spinimpulsvektoren: $s = +\frac{1}{2}$ en $s = -\frac{1}{2}$ veroorzaakt deze verdubbeling. De resulteerende vektor wordt hierdoor:

$$J = L + S = L + \frac{1}{2} \text{ en } L - \frac{1}{2},$$

zooals in fig. 1 is aangegeven³⁹⁾.

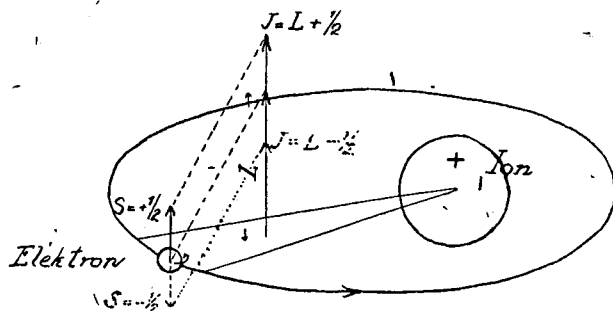


Fig. 1. De koppeling der vektoren L en S (voor één niveau n).

Eén zelfde „cel” wordt door de vier *vrijheidsgraden* van het elektron — de *drie* ruimtelijke coördinaten plus de spinimpuls van het elektron (gemeten in $h/2\pi$ eenheden) — met behulp van vier quantumgetallen volkomen éénduidig beschreven, vandaar dat het Pauli-verbod ook wel het „Eindeutigkeits-principe” wordt genoemd.

Genoemd verbod, dat geen twee elektronen door de vier quantumgetallen van éénzelfde cel mogen beschreven worden, houdt als zinrijke konklusie in, dat de *totale eigenfunctie antisymmetrisch moet zijn*, dus *niet* verwisselbaar in haar indices (of quantumgetallen). In het omgekeerde geval zouden er immers in één atoom twee elektronen zijn aan te wijzen met precies dezelfde quantumgetallen, daar ze in een symmetrische funktie in hun indices verwisselbaar waren. De eisch, dat de totale eigenfunctie antisymmetrisch moet zijn houdt in, dat de mogelijk voorkomende *symmetrische* funkties van elektronenparen, in homoöpo-

*) Vgl. voor deze theorie bijv. A. March, Die Grundlagen der Quantenmechanik, 1931 (Leipzig); § 47. Störung entarteter Systeme.

³⁸⁾ Y. Sugiari, Z. Physik 45, 484 (1927).

³⁹⁾ Volgens afspraak slaan hoofdletters op de *toestanden* der elektronen, dus op hun niveau's, kleine letters op de elektronen zelf in hun cellen. Wij zullen echter in § 6 bij de bespreking van de resulteerende vektoren op dit punt terugkomen.

laire binding *tegengesteld gerichte spinimpulsen* moeten bezitten: hierdoor wordt de funktie weer antisymmetrisch in haar indices of quantumgetallen. De aanwezige *antisymmetrische* eigenfunkties moeten vanzelfsprekend *gelijk gerichte* spinimpulsen bevatten, zoodat de niveau's éénduidig blijven.

Als voorbeeld van de mogelijke stationnaire toestanden bespreken wij hier de bezetting der eerste elektronencellen, bepaald door de vier quantumgetallen n , l , j en k . Volgens de moderne nomenclatuur⁴⁰⁾ luiden hun definities: n , hoofdquantumgetal; l , de z.g. parameter van de „Keplerbaan”, loopende van 0, $\dots$, $n-1$; j , de resulterende impulsvektor, gemeten in $h/2\pi$ -eenheden; $l = k-1$, dus $k = j + \frac{1}{2}$ als het azimuthale quantumgetal. Verder bestaan bij combinatie de beperkings (selektie)-regels: $\Delta l = \pm 1$, $\Delta j = 0, \pm 1$.

Tabel I.

Quantumgetal	Elektronencellen					
n	1	2	3			
$l(0, \dots, n-1)$	0	0	1	0	1	2
Elektronenbaantype	1s	2s	2p	3s	3p	3d
$j (= l + s)$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{3}{2}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{3}{2}$
$k (= j + \frac{1}{2})$	1	1	2	1	2	3

Deze tabel illustreert voldoende het Eindeutigheidsprincipe van Pauli en de vastlegging van de vier vrijheidsgraden van het elektron. Op de benaming van s-, p- en d-elektron komen wij in § 6 terug.

De hypothese van Heitler en London nu over de homoöpolaire binding der atomen in hun elektronen, verbonden met het Pauli-principe over de symmetrische en antisymmetrische oplossingen, hebben een afgeronde theorie gegeven over den bouw van de elektronenschalen der elementen. Het aantal der *antisymmetrisch gebonden elektronen* van een atoom in een molekuul komt overéén met het aantal mogelijke *bindingen*, dus met het aantal *valenties* van het atoom. De verdere elektronen zijn in de afgesloten schalen aanwezig en bouwen de structuur der elementen op. Door het Pauli-principe, hetwelk Heisenberg op eenigszins analoge wijze hier heeft ingevoerd, bezitten n.l. de antisymmetrisch gebonden elektronen gelijke gerichte, dus niet in elkaar verzadigde spinimpulsen. De antiparallel gebonden elektronen zijn evenwel in *elkaar* verzadigd en treden dus niet als valentie naar buiten, maar blijven in hun invloedssfeer binnen het atoom.

Deze beide, in hun toepassing zeer vruchtbare principes, hebben tenslotte dan ook den strijd geheel ten gunste van de moderne quantenmechanika doen beslechten.

Als voorbeeld zullen wij nu het waterstofmolekuul behandelen, dat volgens fig. 2⁴¹⁾ in toestand I en II kan voorkomen. Bezien wij eerst twee losse waterstofatomen, die elkaar afzonderlijk, dus als kern met

elektron, naderen. Beide om de kernen aanwezige elektronen veroorzaken aanvankelijk een koppeling, waardoor de in de elektronenwolk aanwezige golven met elkaar gaan interfereeren, indien wij een dergelijke uitdrukking hier mogen gebruiken. Hierdoor treedt een soort zweving op, en er ontstaat een superpositie van twee trillingen, met iets verschillende frequentie. Door deze zoogenaamde quantenmechanische resonantie ontstaan er voor waterstof uit één twee energieniveau's E en E_{II} , en wel uit de oorspronkelijke ongestoorde energie E_0 in afhankelijkheid van den kernafstand d , zoodaals in de volgende vergelijking ook is uitgedrukt:

$$E_I = 2E_0 + S_2(d) \text{ en } E_{II} = 2E_0 - 2S_1(d) \quad (7)$$

De splitsing van dergelijke molekuulniveau's in (7) is vanzelfsprekend van een geheel ander karakter dan wij in (6) hebben besproken. Deze rotatie-energieën bezitten gewoonlijk formules van ingewikkelden logaritmischen vorm.

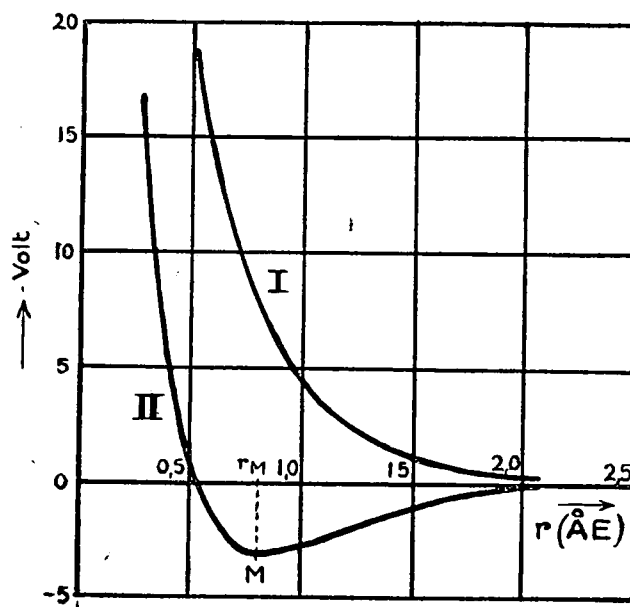


Fig. 2.

De eerste energietoestand E_I komt met een toestand van afstooting der beide atomen overéén en is een buitengewoon molekuulniveau, E_{II} is een toestand van geringere energie dan den gedissocieerden toestand E_0 en stelt dus een binding voor. Beide elektronen kunnen onderling van plaats verwisselen: de hiertoe noodzakelijke energie is in bedrag juist gelijk aan de resonantie-energie $S_1(d) + S_2(d)$. De toestand E_I is een antisymmetrische funktie, nl. s'' ($\equiv s_a$; a is anti-

$$\text{symm.}) = \frac{1}{\sqrt{2-2S}} (\psi_1\psi_2 - \psi_2\psi_1) \text{ (Zie II*)}, \text{ is dus}$$

niet verwisselbaar in haar indices, zoodat de spinimpulsen van beide elektronen *gelijk* gericht moeten zijn: ze zijn niet verzadigd („abgesättigt”). Het molekuul is nu door „Anregung” der spinrichtingen in staat een binding met een ander element, of atoom, aan te gaan. Het aangeslagen niveau E_{II} is een symmetrische funktie, nl. s' ($\equiv s_s$, s is symm.) = $\frac{1}{\sqrt{2+2S}} (\psi_1\psi_2 + \psi_2\psi_1)$, en bezit zoodoende antiparallele

*) Deze artikelsgewijze nummering verwijst naar de vroeger verschenen verhandeling (II).

⁴⁰⁾ Handbuch der Physik, dl. 24, 1 Quantentheorie (2 Auflag. § 22. Das Einelektronproblem mit Berücksichtigung des Spins, p. 74 (1933); A. Eucken, Lehrb. der chem. Physik. (1930); Tabel 105, p. 789.

⁴¹⁾ Ontleend aan het artikel van H. A. Kramers in Chem. Weekblad 27, 410 (1930).

spinimpulsen, die wederzijds gecompenseerd zijn; het stelt het waterstofmolekuul in gewonen bindings-toestand voor.

Belangrijk is nu de hieruit voortvloeiende gevolgtrekking, die vooreerst wel de hoofdschotel van de moderne atoomtheorie genoemd mag worden: de quantenmechanische verklaring van de trapsge-wijze verhooging van het aantal valenties der elementen, telkenmale met twee eenheden.

Zooals algemeen bekend is, verandert het aantal n der valenties van vele elementen in hun bindings-mogelijkheden: stikstof, fosforus (en de geheele groep tot en met bismuth), $3 \rightarrow 5$; koolstof $2 \rightarrow 4$; zwavel $2 \rightarrow 4 \rightarrow 6$; bij een zoodanige differentie in de valentie komen dus telkenmale twee elektronen, die één paar gevormd hebben met tegengestelde spinimpuls, in aangeslagen toestand vrij als elektronen met niet gecompenseerde impulsen, en vermeerderen zodoende de valentie van het atoom met twee eenheden. Elk aldus vrijgekomen elektron kan nl. met het elektron van het andere atoom weer een symmetrische binding aangaan (met tegengesteld gerichte, elkaar kompen-seerende elektronenimpulsen) en omgekeerd.

Wij zullen nu in de volgende § zien, dat de dubbele binding van twee koolstofatomen eveneens in enge betrekking staat met de impulsrichtingen van de bindings-elektronen. Wij merken tot slot op, dat het schaakbord der natuur ons op deze wijze weer terug-brengt naar ons uitgangspunt: de invoering van de draai-impuls van het elektron. De streng mathema-tische oplossingen der anti- en symmetrische eigen-funkties wijzen ons tenslotte op dat probleem, welke wij wenschten te bezien: de sprongsgewijze verande-ring van de valentiebindingen van twee koolstof-atomen. Wij hopen, dat deze inleiding den lezer het inzicht zal verschaffen, dat een vraagstuk als het benzolprobleem ten nauwste verbonden is met den opbouw uit de meer elementaire bouwstenen der natuur: de kennis van het kleine brengt, ook in ons geval, die van het groote voort.

Gaarne breng ik op deze plaats mijn hartelijken dank aan Prof. H. A. Kramers, voor de veranderingen, welke, dank zij vele aanwijzingen en raad-gevingen, in de gedeelten I en II zijn aangebracht.

§ 6. De binding van twee koolstofatomen a. De elektronencellen van het koolstofatoom.

De oudste theorie over de homoöpolaire binding van twee atomen is, zooals algemeen bekend, afkom-stig van G. Lewis⁴²⁾. Omstreeks dienzelfden tijd heeft Kossel een theorie over de polaire of elektro-valentie gegeven. Volgens deze conceptie tracht bij binding elk element de bekende „oktetten” van elek-tronen te vormen, waardoor een afgesloten edelgas-konfiguratie ontstaat. Vooral Langmuir heeft van de homoöpolaire valentie goede verklaringen gegeven, die in dien tijd veel opzien baarden. De acht elektronen van het oktet werden in een kubus — of schematisch in een plat vlak in een cirkel — gerangschikt, zoodat ze, in tegenstelling met onze tegenwoordige voorstel-lingen, aan een bepaalde plaats ten opzichte van den kern gebonden werden gedacht. De afgesloten schalen waren in de theorie van Kossel reeds bij de indeeling

⁴²⁾ G. N. Lewis, J. Am. Chem. Soc. 38, 762 (1916). Zie ook J. Langmuir, id. 41, 868, 1543 (1919), 42, 274 (1920). Als boek-werk verschenen: G. Lewis, Valence and the Structure of Atoms and Molecules, New York (1919).

der elementen in groepen volgens hun elektronen-konfiguratie te voorschijn getreden, zoodat de voor buiteninvloeden geheel afgesloten edelgaskonfigura-ties, welke bijv. voor zulke bij uitstek elektropositieve en -negatieve elementen als fluoor en natrium werden verkregen, langs twee zijden bevestigd werd (zie tabel).

Aantal elektronen.			
Niveau	K	L	M
Na	2	2—6	1
Ne	2	2—6	Oktet
F	2	2—5	

In zijn volle uitgebreidheid bestaat deze theorie thans niet meer; toch zijn de elektronenparen van Lewis ter verklaring van de homoöpolaire valentiekrachten (bijv. in methaan van het C-at. met de 4 H-at.) door de moderne quantenmechanika niet slechts niet zonder gering gevolg gebleven, maar zij hebben verder ook een veel diepere beteekenis ver-kregen door de eigenfuncties van de vergelijking van Schrödinger en de invoering van de impulsen der elektronen.

Voor een juister begrip van de binding der verschillende elektronen in koolstof en waterstof zal het noodzakelijk zijn de energieniveau's nader aan te duiden. De nomenklatuur voor de molekulen is afgeleid uit de overeenkomstige niveau's der atomen, zoo-dat wij eerst deze zullen moeten bezien, ten einde een indruk te verkrijgen van de bindingsmogelijk-heden van het koolstofatoom. We hebben reeds in de inleiding gezien, dat de elektronen allen aan bepaalde cellen gebonden waren, die door de quantumgetallen werden aangegeven. De oorspronkelijke oude nomen-clatuur ging nu uit van de intensiteit der spektraal-lijnen — en wel van de Deutsche benaming — en aangezien deze nog steeds wordt toegepast, zullen wij ze hier overnemen.

De belangrijkste reeks wordt door p aangegeven (prinzipal), de volgenden met: s (scharfe Neben-serie), d (diffuse Nebenserie), f (fundamentalserie) en verder gewoon g, h enz.

In de algemeene structuurformules der atomen kunnen wij steeds twee gedeelten terugvinden: het eerste deel, met kleine letters — van cijferindices voor-zien — aangeduid, bepaalt de eigenschappen der af-zonderlijke elektronen, in welke cellen zij dus aanwezig zijn; het tweede deel, met hoofdletters en eveneens met cijferindices, geeft de wisselwer-king der elektronen aan, dus de mogelijkheden van overgangen, of de term een singulet of triplet is, enz. De cellen worden door hun quantumgetallen op de gewone wijze gekarakteriseerd, slechts is thans de termenbenaming toegevoegd (in de vorige tabel (zie I) is dit duidelijkheidshalve eveneens aangebracht zon-der nadere verklaring).

Tabel II.

Quantum-getal	Termbenaming						
	s	p	d	f	g	h	...
n =	1	2	3	4	5	6	tot n
l =	0	1	2	3	4	5	tot n — 1

Uit vergelijking met tabel 1 blijkt het feit, dat de s, p, d-termen nog in ondergroepen verdeeld worden

door aanwezigheid van de twee verdere quantumgetallen j en k , welke groepen overeenkomen met de elektronenschalen, gerangschikt volgens het periodiek systeem. Deze normale ordening der elektronencellen geschiedt op de wijze, als hier is aangegeven:

$1s^2, 2s^2, 2p^6, 3s^2, 3p^6, 3d^{10}, 4s^2, 4p^6, 4d^{10}, 4f^{14}$
K- L- M- N-schaal.

Het getal rechts boven beteekent het aantal elektronen in de genoemde cel: het K-niveau bestaat dus uit 2 elektronen in de 1 s-cel: 1 s, 1s, afgekort als $1s^2$ of $(1s)^2$. Deze 1 s-cel bezit de quantumgetallen $n=1, l=0$. In het algemeen is de gedaante der structuurformule dus: n, l . Hieraan wordt het derde quantumgetal j ($= l + s; s = \pm \frac{1}{2}$) rechts onderaan toegevoegd. Dus bijv.: $2s_{\frac{1}{2}}, 2p_{\frac{3}{2}}$

welke wij in I en II hebben besproken. Daar de spinimpuls s van het elektron steeds gelijk is aan $+\frac{1}{2}$ of $-\frac{1}{2}$, behoeft men geen verwarring te vreezen met de benaming s = scharf van het hoofdquantumgetal n . Een dubletterm bijv. bezit dus de volgende waarden der j -komponenten (verg. ook tabel I) (op de andere multiple termen komen wij in tabel V terug):

Tabel III.

Dublet-term (bijv. Natrium met één valentie-elektron).

	l	j
s	0	$\frac{1}{2}$
p	1	$\frac{1}{2}, \frac{3}{2}$
d	2	$\frac{3}{2}, \frac{5}{2}$
f	3	$\frac{5}{2}, \frac{7}{2}$

(Uit deze tabel blijkt tevens de praktische toepassing van de selectieregels $\Delta l = \pm 1, \Delta j = 0, \pm 1$: de term $p_{\frac{1}{2}}$ vormt bijv. alleen een overgang met den term $d_{\frac{3}{2}}$ en niet met $d_{\frac{5}{2}}$, daar hier $\Delta j = 2$ zou zijn. $p_{\frac{3}{2}}$ daarentegen combineert met beide termen $d_{\frac{3}{2}}$ en $d_{\frac{5}{2}}$ ($\Delta j = 0, 1$) op deze wijze kan men dus omgekeerd vaststellen, welke term de $p_{\frac{1}{2}}$ -en welke de $p_{\frac{3}{2}}$ -term is).

Zijn er in een atoom verscheidene elektronen werkzaam aan de uitzending van de spektraaltermen, dan kunnen wij bij wisselwerking der spinimpulsvectoren s spreken van een totale spinimpulsvektor S ; deze

Tabel IV*).

Aantal valentie-elektronen N	1	2	3	4	5	6	7	8
	$\frac{1}{2}$	0	$\frac{1}{2}$	0	$\frac{1}{2}$	0	$\frac{1}{2}$	0
		1	$\frac{3}{2}$	1	$\frac{3}{2}$	1	$\frac{3}{2}$	1
				2	$\frac{5}{2}$	2	$\frac{5}{2}$	2
						3	$\frac{7}{2}$	3
								4

Resulteerend
Spinimpulsvektor
 $S = \sum s_i =$

*) Deze tabel is iets verkort ook in II opgenomen (p. 326).

kan in bedrag ten hoogste gelijk zijn aan het aantal $N/2$ der elektronen. Is N even, dan is S geheel, bij oneven N gebroken. Deze vektor is dus afhankelijk van het aantal valentie-elektronen N , zooals ook duidelijk uit de volgende tabel blijkt. Het bedrag 0 ontstaat wanneer de spinimpulsen elkaar precies opheffen; bij twee elektronen bedraagt de resulterende vektor $S = s \pm s = \frac{1}{2} \pm \frac{1}{2} = 0$ of 1.

Op dezelfde wijze kunnen wij van een totale „baan”impulsvektor L spreken. Deze L -waarden, die dus nu zullen optreden bij overgangen tusschen de termwaarden, worden met hoofdletters aangeduid: S, P, D . Is er bijv. slechts één valentie-elektron aanwezig, zooals bijv. in natrium of kwikzilver, of zijn de l_i 's van alle andere elektronen (i loopt bij Na van 1 tot 11, bij Hg van 1 tot 80!) in de resultante gelijk aan 0, dan is L in bedrag gelijk aan de l van dit ééne elektron; in het andere geval is $L = \sum l_i$. Vanzelfsprekend treedt bij meer gekompliceerde elementen een zekere wisselwerking tusschen deze baanimpulsvectoren op, zoodat L niet steeds in waarde precies aan $\sum l_i$ gelijk is, maar een zekere afronding ondergaat, afhankelijk van genoemde wisselwerking. (Een voorbeeld hiervan is in de reeks van Ca de aardalkalieën).

Elk s -elektron bezit een baanimpulsvektor $l = 0$, er kunnen uit de resultante $L = \sum l_i$ alleen S -termen ontstaan. Uit een combinatie van één s - met één p -elektron ontstaat een L ten hoogste in bedrag gelijk aan 1, dus slechts P -termen. Daarentegen geven twee p -elektronen bij $L = 0, 1$, en 2 dus een S -, P - en D -term (hetgeen bij koolstof het geval is).

Oppervlakkig bezien, is de rangschikking der niveau's dus betrekkelijk eenvoudig geworden; het aantal mogelijke rangschikkingen bij meer elektronen wordt echter steeds groter. Hiervan afhankelijk is nl. weer het totale impulsquantumgetal $J = L + S$. In aansluiting met tabel 3 voor dubletten vertoonnen zodoende bij $L = 0, 1, 2, 3$ de multiple termen, enkelvoudig genomen, de volgende mogelijkheden: 4 singuletten, 7 dubletten, 10 tripletten en ten slotte 12 quartetten, zooals ook in tabel 5 is aangegeven. De multipliciteit komt echter niet steeds in de termenbenaming tot uiting. Alle genoemde multiple termsoorten komen bij het koolstofatoom voor.

Tabel V. Totaal impulsquantengetal.

L	J	J	J	J	Term
0	0	$\frac{1}{2}$	1	$\frac{3}{2}$	S
1	1	$\frac{1}{2}, \frac{3}{2}$	0 1 2	$\frac{1}{2}, \frac{3}{2}, \frac{5}{2}$	P
2	2	$\frac{3}{2}, \frac{5}{2}$	1 2 3	$\frac{1}{2}, \frac{3}{2}, \frac{5}{2}, \frac{7}{2}$	D
3	3	$\frac{5}{2}, \frac{7}{2}$	2 3 4	$\frac{3}{2}, \frac{5}{2}, \frac{7}{2}, \frac{9}{2}$	F
	Singulet $S = 0$.	Dublet $S = \frac{1}{2}$.	Triplet $S = 1$.	Quartet $S = \frac{3}{2}$.	

De verdere termen zijn voor $3 = 2$: 14 quintetten; voor $S = \frac{5}{2}$: 15 sextetten; voor $S = 3$ 16 septetten en ten slotte voor $S = \frac{7}{2}$: 16 oktetten, waarvan pas de term met $L = 4$ een oktet wordt.

Deze mogelijkheden van de overgangen tusschen de termen worden nu kort in het tweede symbool van de structuurformule gegeven: $1S_0$ beteekent (hier is

S voor scharf!), dat de spinvectoren een resulterende Vektor $\Sigma s = 0$ hebben gegeven, hetgeen weer rechts onderaan met den index 0 wordt aangeduid. De 1 links bovenaan geeft aan, dat we met een singulet-term te maken hebben. Dit getal 1, hetwelk dus de *multipliciteit* r van den term aangeeft, staat in nauw verband met s : het bedraagt nl. $r = 2S + 1$, in ons geval $r = 2.0 + 1 = 1$.

Wat is tenslotte de inhaerente beteekenis van de thans ingevoerde quantumgetallen? Het geeft uitsluitend in hoeverre in het totale aantal elektronen, aanwezig in het atoom, de vrijheidsgraden van het atoom — welke tot uiting komen in het spektrum in het aantal en de energie der lijnen — telkenmale verdeeld worden. In het normale algemeene geval, waarbij dus geen enkele storing onderling tusschen de elektronen optreedt, speelt 1e. alleen het aantal elektronen in het atoom naast 2e. de vier vrijheidsgraden van elk elektron de beslissende rol. Thans bepalen de quantumgetallen de beide genoemde factoren — elk afzonderlijk en in hun onderlinge betrekkingen — waardoor het aantal uitgezonden lijnen streng bepaald wordt en tevens de frequentie-energieën in hun juiste verhoudingen worden weergegeven.

Na deze wel wat lange inleiding kunnen wij naar ons koolstofatoom terugkeeren, thans gewapend met die formuleeringen, waarbij wij streng en volkomen eenduidig over de verschillende energieniveaus in het atoom kunnen spreken. Een overzicht van de hoofdniveaus hebben wij voor den 3P_0 -term gegeven in fig. 3. In deze teekening zijn dus de belangrijkste termwaarden schematisch aangebracht, van waaraf de overgangen geschieden en ook de binding tusschen twee atomen plaats heeft.

De niet aangeslagen toestand van het koolstofatoom vertoont de structuurformule (waarom de 3P -term als grondniveau verschijnt, komen wij later nog op terug):

$$(1s)^2 (2s)^2 (2p)^2 \ ^3P.$$

Eénige van de belangrijkste termwaarden, welke van de 4 valentie-elektronen afkomstig zijn — die een singulet-triplet(quintet)systeem leveren — met de hierbij behorende quantumgetallen, zijn:

Tabel VI.

L	S	Termwaarden	Toestand.
1	1	91017 91002 90975	$^3P_{0,1,2}$ ⁴³⁾
2	0	81312	1D
0	0	69860	1S

(Uit het C I spectrum (ionisatiespanning 11,217 V))

Vooraleer wij echter overgaan naar de bespreking van de binding der koolstofatomen, moeten wij den

⁴³⁾ De invloed van de resulterende spinimpulsen in den term $^3P_{0,1,2}$ is belangrijk genoeg, om de termen afzonderlijk te doen verschijnen, hoewel zij op zichzelf betrekkelijk gering is. Ook uit het volgend voorbeeld van termwaarden, ontleend aan het C III-vonkspectrum (ionisatie spanning 47.65 V met 2 elektronen) blijkt dit het geval te zijn:

n	l	$^3P_{0,1,2}$	$^3D_{1,2,3}$
3	2	126505.9 126500.4 126487.6	116202.1 116200.0 116196.8
4	3	68417 68417 68412	64800.9 64784.6 64761.1

nadruk leggen op het *feit*, dat wij tot hier toe gesproken hebben van termwaarden, dus van de energieniveaus op zich zelf beschouwd; zodoende zijn nog niet de overgangen zelf, waarbij dus de spektraallijnen worden uitgezonden, aangestipt. Haast nog belangrijker is dit onderwerp voor de kennis der atomeigenschappen; aangezien wij echter van de bindingen van koolstofatomen zullen uitgaan, is dit onderdeel voor ons van niet zoo groot belang. De termen zelf worden aangeduid met twee symbolen, welker verschil de spektraallijn aangeeft in cm^{-1} , volgens de gewone formuleering:

$$\nu = 1/\lambda = R \left(\frac{1}{m^2} - \frac{1}{n^2} \right) = \left(\frac{R}{m^2} \right) - \frac{R}{n^2} \quad (\text{in } \text{cm}^{-1}) \quad (1)$$

en met als energie-niveaus:

$$h\nu = h\gamma c = \frac{Rhc}{m^2} - \frac{Rhc}{n^2} = E_2 - E_1 \quad (2)$$

Als voorbeeld hebben wij de belangrijkste lijnen van het koolstofspectrum in onderstaande tabel verenigd:

Tabel VII.

Voornaamste spectraallijnen van CI (4, valentie-elektronen; tripletsysteem).

Symbol	Term (in cm^{-1})	Symbol	Term
$2p^3 P_2 - 3s^3 P_1$	60308.9	$2p^3 P_1 - 3s^3 P_2$	60376.6
" $P_1 - "$ P_0	60316.5	" $P_2 - 3d^3 P_2$	79266.6
" $P_1 - "$ P_1	60336.6	" $P_1 - "$ P_2	79293.0
" $P_2 - "$ P_2	60349.7	" $P_1 - "$ P_1	97302.5
" $P_0 - "$ P_1	60349.7	" $P_0 - "$ P_1	79318.2

(Ook hier bemerken wij den geringen invloed van de resultante van de spin: bij de $2p^3 - 2s^3$ en bij de $2p^3 - 3d^3$ -overgangen liggen alle P-termen dicht bij elkaar, in overeenkomst met wat wij bij de vorige tabel (in noot 43) besproken hebben.)

Wij hebben tot nu toe van p, s-elektronen gesproken, zonder de beteekenis, welke de moderne golfmechanika er aan hecht, nader te bezien. Zooals wij, weten, kent de moderne atoommechanika geen „Kepler-banen” meer van elektronen in de verschillende energietoestanden: er treden alleen plaatsen van radiale verdichtingen op in de funktie van de Coulomb-

potentiaal $U(r) = \frac{Ze^2}{r}$. Hoe kunnen wij dan hier

bijv. van een 2 p-elektron spreken? Deze benamingen gebruikt de quantenmechanika onveranderd, echter wordt de beteekenis anders, doordat hier alleen van de waarschijnlijkheid gesproken wordt, een elektron op een bepaalde plaats (of in een cel) aan te treffen; of anders uitgedrukt: de continue ladingsverdeling van de ladingswolk wordt statistisch opgevat. Deze waarschijnlijkheid het elektron op een afstand r van de kern op de plaats dr te vinden bedraagt namelijk $R^2(nl)dr$, waarin (nl) de radiale funktie is voor de Coulombpotentiaal, uitgedrukt in de *quantumgetallen* n en l .

De ψ -funktie zelve wordt als: $\psi = R(nl) Y_l^m$ weergegeven, waarin dus $R(nl)$ één van de twee factoren is, die de algemeene oplossing van de vergelijking van Schrödinger voorstelt:

$$\frac{h^2}{8\pi^2 m} \Delta \psi + \left(E + \frac{Ze^2}{r} \right) \psi = 0,$$

waarbij in $R(nl)$ de afstand van de funktie van de

Coulombpotential $U(r) = -\frac{Ze^2}{r}$ tot de kern is ondergebracht en in Y_m^z de sferische pool-coördinaten van het elektron *).

(Deze radiale eigenfuncties zijn bijv. voor waterstof met $Z = 1$ berekend 44) voor de verschillende toestanden van het elektron en hier voor een negental weergegeven:

Tabel VIII.

Radiale eigenfuncties van H (waterstof).

$$R(1s) = -2re^{-r}$$

$$R(2s) = -\frac{1}{\sqrt{2}} re^{-\frac{1}{2}r} (1 - \frac{1}{2}r)$$

$$R(3s) = -\frac{2}{3\sqrt{3}} re^{-\frac{1}{3}r} (1 - \frac{2}{3}r + \frac{2}{27}r^2)$$

$$R(2p) = -\frac{1}{2\sqrt{6}} r^2 e^{-\frac{1}{2}r}$$

$$R(3p) = -\frac{8}{27\sqrt{6}} r^2 e^{-\frac{1}{3}r} (1 - \frac{1}{6}r)$$

$$R(4p) = -\frac{1}{16\sqrt{5}} r^2 e^{-\frac{1}{4}r} (1 - \frac{1}{4}r + \frac{1}{80}r^2)$$

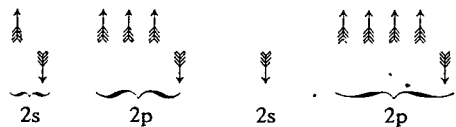
$$R(3d) = -\frac{4}{81\sqrt{30}} r^3 e^{-\frac{1}{3}r}$$

$$R(4d) = -\frac{1}{64\sqrt{5}} r^3 e^{-\frac{1}{4}r} (1 - \frac{1}{12}r)$$

$$R(4f) = -\frac{1}{768\sqrt{35}} r^4 e^{-\frac{1}{4}r}$$

De distributiefunctie $aR^2(nl)$ kan dus in atoom-eenheden uitgedrukt worden en geeft dan de verdeling van de waarschijnlijkheid aan, het elektron op een bepaalde plaats aan te treffen (of de wijze van verdichting van de continue ladingswolk 45)).

Op deze eigenaardige wijze is het dus mogelijk, dat wij van den energietoestand van bijv. het 3-p-elektron kunnen spreken, zonder dat wij hiertoe de Keplerbaan van het elektron nader behoeven te bezien.



Spinschema voor den grondtoestand en bindingstoestand van één koolstofatoom.

Nu we een overzicht hebben van de toestanden en eenige spektraallijnen van koolstof, kunnen we tegelijk bespreken waarom het grondbestand van het koolstofatoom een $3P_0$ -niveau is. Er zijn twee elektronen in

*) Deze functies zijn eveneens in I (p. 316—7) aangegeven (formule 7a en b; 8a en b); de waarden van $R(nl)$ in tabel 8 (men moet R niet verwarren met de konstante R van Rydberg!) zijn echter van een iets andere formule afgeleid (n.l. van Condon en Shortley (vgl. noot 44)):

$$R(nl) = \sqrt{\frac{Z(n-l-1)!}{n^2 a [(n+l)!]^3}} e^{-\frac{1}{2}\rho} \rho^{l+1} L_{n-l-1}^{2l+1}(\rho); \rho = \frac{2Zr}{na}$$

$$a = \frac{h^2}{4\pi^2 me^2} \text{ en met } L_{n-l-1}^{2l+1}(\rho) \text{ als oplossingen van de toegevoegde Laguerre polynomen).}$$

44) E. U. Condon en G. H. Shortley, The theory of atomic spectra, Cambridge, 1935, Hoofdst. V, § 2. Radial functions for hydrogen, p. 114—119 (Tabel 15).

45) Vgl. bijv. A. Sommerfeld, Aufbau und Spektrallinien, II, Wellenmechanischer Ergänzungsband 1929, Hoofdst. I, § 8, Statistische Auffassung der kontinuierlichen Ladungswolke, p. 98—103.

de 2p-cel (zie tabel I), welke hoofdzakelijk aansprakelijk zijn voor het uitzenden van spektraallijnen.

Het C-atoom is volgens de quantenmechanica in den grondtoestand tweewaardig, zooals bijv. in het kooloxyde: $C = O$ tot uiting komt. Bij binding wordt de grondtoestand opgeheven en moet één van de beide s-elektronen in een p-elektron overgaan, waardoor een parallele instelling van de spinassen van de vier elektronen mogelijk wordt — er bestaan reeds 3 verschillende p-toestanden met parallele spin (zie schema) —. Hierdoor ontstaat een soort half-afgesloten neonschaal van grootere stabiliteit, met als gevolg de vereischte vierwaardigheid van koolstof.

Volgens de tabellen 4 en 5 is dus een singuletripletsysteem te verwachten. Welke term is nu de laagste, dus als grondbestand te beschouwen? Hiervoor geven Slater en Hund den spectroscopischen regel, dat de energie van het atoom het kleinste is, wanneer de s-vektoren der spinimpulsen zooveel mogelijk gelijk gericht zijn: de termen met grootere multipliciteit liggen dus lager dan die met kleinere. De triplettermen liggen zodoende bij hetzelfde hoofdquantengetal n lager dan de singulettermen. De 2p-valentie-elektronen bezitten beiden de baanimpuls $l_1 = 1$, de resulterende vektor, welke het totale baanimpuls-quantumgetal L levert, vertoont dus de waarden 0, 1 en 2, zoodat er S-, P- en D-termen kunnen optreden.

Welke van deze drie termen zal nu het grondbestand moeten zijn? Hiervoor geeft de tweede regel van Hund uitsluitel, welke bepaalt, dat bij een ge-

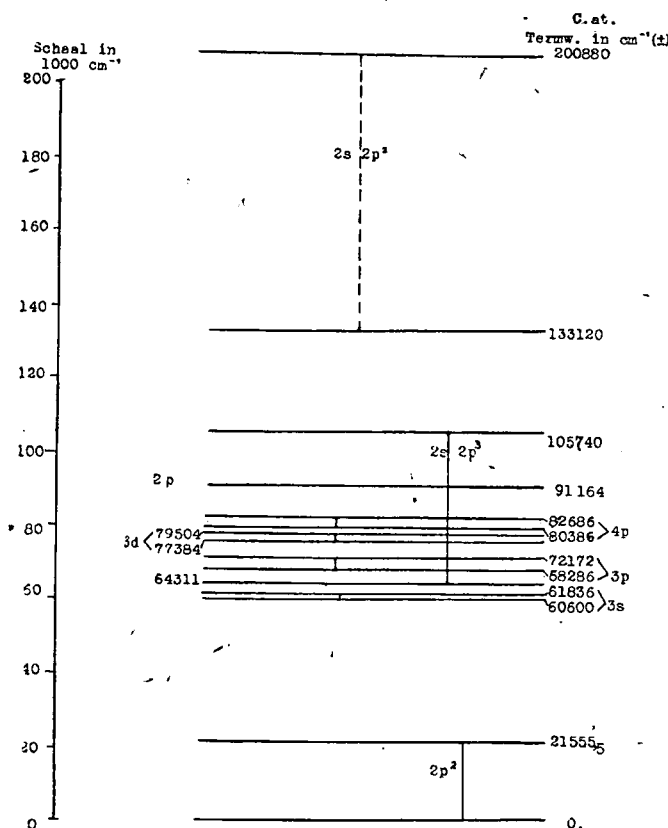


Fig. 3. Schema's der elektronen-niveau's in het koolstofatoom.

geven verdeling van elektronen in cellen en een bepaalde multipliciteit de termen met grootere waarden van het quantumgetal L dieper liggen dan die met kleinere waarden. Volgens dezen regel liggen dus de

S-termen hooger dan de P-termen, en de P-termen weer hooger dan de D-termen.

Uit de combinatie van de beide regels van Slater en Hund volgt zodoende als eerste verwachting, dat een 3D -term het grondniveau van het koolstofatoom moet zijn. Dat dit laatste echter tenslotte *niet* het geval is, heeft andere oorzaken, *buiten* de beide regels van Slater en Hund gelegen. Er komt nl. nog een faktor bij, waaraan wij niet zoo snel gedacht hebben. Verwachten wij nl. wél de D-term, dan hebben wij het geheel vrij oppervlakkig gezien. Deze term kan nl. niet optreden, doordat het Pauli-principe dit voor het atoom uitsluit: wanneer nl. in den D-term bij *gelijk hoofdquantumgetal* n — en dit eischen de beide regels van Hund — de beide spinimpulsen gelijk gericht zijn, dan mogen de beide baanimpuls-quantumgetallen niet additief in dezelfde richting bij elkaar opgeteld worden, daar anders alle *vier* de quantumgetallen van de twee elektronen in de dubbel bezette cel identiek zouden zijn, hetgeen juist het Pauli-principe uitsluit. Hoewel dus, zooals wij ook vroeger besproken hebben, bij twee p-elektronen de dubbel bezette cellen als resulterende baanimpulsvektoren de waarden $L = 0, 1$ of 2 vertoonen, en er dus S-, P- en D-termen kunnen ontstaan, is de 3D -term niet mogelijk. Tenslotte kan zodoende alleen de 3P -term als grondniveau in aanmerking komen.

Zooals wij ook in tabel 5 kunnen nagaan voor het geval van tripletten, bezit de 3P -term de drie resulterende totale impulsquantumgetallen $J = 0, 1$ en 2 , zoodat er een 3P_0 , 3P_1 en 3P_2 -niveau zal voorkomen, welke alle drie, zooals wij in de tabellen 6 en 7 kunnen zien, ook inderdaad aanwezig zijn. Hiermede is de structuurformule van den grondtoestand van het koolstofatoom

$$(1s)^2 (2s)^2 (2p)^2 {}^3P_0$$

voldoende verklaard en kunnen wij thans overgaan naar de bespreking van het koolstofatoom in moleculaire binding.

De energie-niveau's liggen in de atomen bij moleculaire binding in een overeenkomstig schema, als in figuur 3 is aangegeven. Thans zijn echter niet 6 elektronen van één koolstofatoom in het spel, maar 2×6 van de twee atomen in onderlinge binding, waarbij uitwisseling van spinimpulsen enz. kan voorkomen. Hiervan brengen 2×4 elektronen de binding zelve tot stand. In de notatie van de *molekuulniveau's* worden dezelfde opeenvolgende letters gebruikt, alleen wordt hier de *moleculaire* toestand met *Griekse* letters aangeduid⁴⁶⁾. Voor de *elektronenkonfiguraties* in plaats van

voor $l = 0, 1, 2, 3, 4 : s, p, d, f, g \dots$ dus

$$\lambda = 0, 1, 2, 3, 4 : \sigma, \pi, \delta, \phi, \gamma \dots$$

en voor de *toestanden* in plaats van

voor $L = 0, 1, 2, 3, 4, 5 : S, P, D, F, G, H \dots$ dus

$$\Lambda = 0, 1, 2, 3, 4, 5 : \Sigma, \pi, \Delta, \Phi, \Gamma, H \dots$$

Hierbij verstaat men onder het quantumgetal λ de *projectie* van l op de *moleculaire as*, met de richting Λ als positieve as. L is zooals bekend de resultante van de l 's; Λ is de resulterende baanhoekmoment rond de moleculaire as. Een belangrijk punt is nog,

⁴⁶⁾ We volgen hier in hoofdzaak de notatie van Mulliken. Vgl. bijv. R. S. Mulliken, *The Interpretation of Bandspectra. III Elektron quantum numbers and states of molecules and their atoms*, Review of mod. Physics 4, 3—84—(1929).

dat hierbij twee gevallen zijn te onderscheiden: indien er een afzonderlijke λ bestaat, bedraagt $\Lambda = E\lambda$, bij aanwezigheid van L is Λ de projectie van L op de moleculaire as.

De index rechts boven bij de kleine letters geeft weer op de gewone wijze het aantal elektronen aan, het getal links boven bij de Griekse hoofdletters de multiplicititeit.

Het aantal mogelijke schakeeringen is in het molekuul bijster groot; doordat de atomen ook een rotatie bezitten, treden er buitendien rotatiespektra op van vaak zeer gekompliceerd karakter. Ondanks het vele werk, dat er in de laatste jaren aan dit onderwerp is besteed, zijn deze vaak nog niet geheel ontcijferd. Wel is het bekend welke quantengetallen hierbij in het algemeen de beslissende rol spelen: het werk wordt echter buitengewoon langdurig door het zeer groote aantal lijnen, die niet steeds even eenvoudig te rangschikken zijn, zoodat een geheel afgerond systeem vaak slechts met veel moeite verkregen wordt. Niet vergeten mag hierbij worden het werk van Mulliken, die in een reeks schitterende onderzoekingen⁴⁷⁾ buitengewoon veel bijgedragen heeft aan het opheffen van den sluier, welke er een tiental jaren geleden nog over hing.

Meer en meer blijkt, dat dergelijke onderzoekingen van fundamenteele beteekenis zijn voor de kennis van de binding van molekulen. Als voorbeeld noemen wij hier de overeenkomstige opbouw van niveau's in het kooloxyde, welke opbouw in karakter geheel overeenstemt met het magnesiumatoom.

De grondtoestand van het koolstofmolecuul (C_2) wordt met de volgende structuurformule in vergelijking gebracht:

$$(1s\sigma)^2 (2p\sigma)^2 (2s\sigma)^2 (3p\sigma)^2 (2p\pi)^3 3s\sigma : {}^3\Pi^g$$

met de quantumgetallen $s = 1, l = 1$. Het eerste aangeslagen niveau, welk 2.39 Volt hooger ligt en de quantumgetallen $s = 1$ en $l = 2$ bezit, vertoont de overgang van één der acht bindingselektronen:

$$(1s\sigma)^2 (2p\sigma)^2 (2s\sigma)^2 (3p\sigma) (2p\pi)^3 (3s\sigma)^2 : {}^3\Pi^g.$$

Op zoodanige wijze zien wij, dat wij volkomen onduidelijk over de binding (in dit geval de eenvoudige binding) van twee koolstofatomen kunnen spreken, hetgeen van veel belang is voor de latere behandeling van het aromatisch karakter van het benzolmolekuul.

Delft, Aug. 1936.

BOETON-ASPHALT EN ZWARE WATERSTOF (DEUTERIUM)

door

S. H. BERTRAM EN H. MENDEL.

Daar het deuterium, de isotoop van waterstof, in chemisch opzicht dezelfde eigenschappen moet vertoonen als de gewone waterstof, alleen mogelijk door zijn grotere massa iets trager zal zijn, stelde een van ons de hypothese op, dat misschien een verhooging van de concentratie aan deuterium gevonden zou kunnen worden in organische materialen, welke aan een

⁴⁷⁾ R. S. Mulliken, Phys. Rev. 40, 55; 41, 49, 751 (1932); 43, 279 (1933).

zeer langzame chemische omzetting waren onderhevig geweest.

Men zou zich kunnen voorstellen, dat bijv. bij een gewone oxydatie H en D met praktisch gelijke snelheid worden geoxydeerd, terwijl, indien deze reactie zeer sterk vertraagd plaats vindt, de H iets meer zou kunnen worden geoxydeerd dan het D. Dit veronderstellende zou men kunnen verwachten, dat in natuur-asphalt (in tegenstelling met petroleum-asphalt, waarvan de vorming snel geschiedt) in den loop van het langdurige vormingsproces de concentratie aan D zal zijn verhoogd door selectieve wegneming van H. Wij laten hier in het midden, of de vorming van natuur-asphalt is geschied door langzame oxydatie of door langzame cracking of beide, daar dit aan het principe der selectie niets afdoet.

Het was interessant dit nader te onderzoeken om verschillende redenen:

1. Mogelijk zou natuurasphalt in aanmerking kunnen komen als bron voor de bereiding van „zwaar water” (D_2O deuteriumoxyde). Weliswaar zijn de benodigde hoeveelheden zwaar water vooralsnog gering, daar het nog uitsluitend voor wetenschappelijke doeleinden gebruikt wordt, doch met een dergelijke betrekkelijk nieuwe stof weet men nooit vooruit wat de naaste toekomst kan brengen.

De prijs, welke een paar jaar geleden nog zeer hoog was, (15—20 dollar per gram in 1934), is wel ondertussen gezakt tot circa 10 Noorsche kronen per gram, maar toch is deze prijs nog aanlokkelijk genoeg, indien men een rijker uitgangsmateriaal ter beschikking zou hebben. Een eventuele technische bereiding uit asphalt zou dan mogelijk gecombineerd kunnen worden met de winning van roet of carbon black.

2. Mogelijk zou, indien natuurasphalt rijker aan D zou blijken te zijn dan petroleum-asphalt, hierin een middel ter onderscheiding dezer stoffen gevonden kunnen worden.

Het onderzoek naar de aanwezigheid van D geschiedt door in de eerste plaats het D door oxydatie over te voeren in D_2O en dan vervolgens van het zoo verkregen water het soortelijk gewicht te bepalen. Uit het soortelijk gewicht kan men dan de moleculaire fractie van zwaar water berekenen. De fysische eigenschappen van zuiver zwaar water zijn ¹⁾:

s.g. 1.1056/25° C. (berekend: 1.111),
smeltpunt 3.8° C.,
kookpunt 101.42° C.,
maximum dichtheid ligt bij 11.6° C. (van gewoon water bij 4.0° C.).

Gewoon water bevat ook D_2O en wel circa 1 g op 5000—6000 g (dus circa 0.02 %) ²⁾.

Bij het onderzoek naar de aanwezigheid van zwaar water is het de gewoonte op te geven hoeveel deelen per miljoen (verder steeds genoemd p.p.m.) het onderzochte water zwaarder is dan gewoon water, daar men steeds met uiterst kleine concentraties te maken heeft.

De moleculaire fractie (x) aan zwaar water van een te onderzoeken water bedraagt: $0.1056 x = \Delta s.g.$

Wat betreft de hoeveelheden D_2O in de natuur voorkomende, vinden wij in de literatuur het volgende ³⁾:

¹⁾ J. Am. Chem. Soc. 55, 5062, 3057 (1933).

²⁾ J. Am. Chem. Soc. 56, 999 (1934).

³⁾ J. Am. Chem. Soc. 56, 999 (1934).

1. water bereid uit den Atlantischen Oceaan; 2. uit de Doode Zee en 3. uit het Great Salt Lake vertoonen een s.g. van enkele p.p.m. zwaarder dan gewoon water; 4. water verkregen door verbranding van kerosine is 7 p.p.m. zwaarder dan gewoon water; 5. water verkregen door verbranding van benzol 8 p.p.m. en 6. water verkregen door verbranding van honing 4 p.p.m.

In de punten 4 en 5 vinden wij reeds eenigen steun voor onze hypothese. Bij voorkeur dient voor de bereiding van zwaar water het water uit electrolytische cellen, welke jaren lang in gebruik zijn geweest (hier heeft zich dus ook een geringe selectieve concentratieverhoging voorgedaan).

Water uit verchromingscellen wordt opgegeven 20—640 p.p.m. zwaarder te zijn dan gewoon water (het hoogste cijfer heeft betrekking op een cel, welke 3 jaar in gebruik was ⁴⁾).

Water uit een elektrische cel had na 6—10 jaar gebruik een s.g. van 33 p.p.m. zwaarder dan gewoon water ⁵⁾.

Van gewoon zeewater is het water 2 p.p.m. zwaarder dan gewoon water, van diepzee-water is het 24 p.p.m. zwaarder ⁶⁾.

Het spreekt vanzelf, dat men voor de bepaling van dergelijke minuscule soortelijk gewichtverschillen niet van de gewone gebruikelijke apparatuur gebruik kan maken. Na een studie der literatuur ⁷⁾ kozen wij de methode, welke gebruik maakt van de temperatuur, waarbij een drijver juist blijft zweven in het water. Daar bij circa 16° C. een verandering in s.g. van water van 1×10^{-6} correspondeert met een temperatuurverschil van 0.006° C., kan de dichtheid van een water t.o.v. gewoon water tot op 1×10^{-6} worden bepaald. Het is duidelijk, dat men, daar het hier om zulke geringe verschillen gaat, alle mogelijke maatregelen moet nemen om het water te zuiveren en te ontgassen. Hierom zuiverden wij het water steeds door herhaalde destillatie: éénmaal met alkalische permanganaat en éénmaal met permanganaat en verdund zwavelzuur. Alle apparatuur en de drijver werden, na met alcoholische kali te zijn uitgekookt, nog met chroomzuur-zwavelzuur gereinigd. Deze vrij eenvoudige werkwijze leverde ons betrouwbare resultaten, daar na herhaling der zuivering steeds dezelfde uitkomsten werden verkregen.

Wij gebruikten eerst als drijvers kleine glasbolletjes (doorsnede circa 5 mm), welke wij zoo vervaardigden, dat zij in water van 16° C. juist zweefden, totdat bleek, dat hiermede de temperatuur van zweving voor ons doel niet voldoende nauwkeurig bepaald kan worden. Dit komt omdat de valsnelheid te gering is. Dit wordt duidelijk indien men het drijvertje vergelijkt met een vallenden druppel en de wet van Stokes beschouwt.

$$v = \frac{4}{3} \frac{\pi r^3 s g}{6 \pi r \eta} \quad (\text{wet van Stokes})$$

r = straal; s = s.g. v.d. kogel; g = versnelling der zwaartekracht, en η = wrijvingscoëfficiënt v. d. vloeistof.

Daar dus de valsnelheid evenredig met het kwadraat

⁴⁾ Zie Chem. Weekblad 31, 54, (1934) alwaar een volledig overzicht der literatuur wordt gegeven.

⁵⁾ Zie Chem. Abstracts 3657, (1934).

⁶⁾ J. Am. Chem. Soc. 56, 406 (1934).

⁷⁾ Zie o.a. Gilfillan en Polanyi, Z. physik. Chem. 166, 254 (1933).

van den straal zal zijn, moesten wij voor nauwkeurigere metingen wel overgaan tot een grooteren drijver. Dit bracht echter met zich mede, dat men over een grootere hoeveelheid water moest beschikken, hetwelk in ons geval echter geen onoverkomelijk bezwaar was.

Wij maakten nu een glazen drijver, met een weinig kwik bezwaard (lengte circa 10 cm, doorsnede 11 mm, gewicht 11 g), welke ons in staat stelde de zweef-temperatuur op minstens 0.01°C . nauwkeurig te bepalen. Eigenaardig is, dat het zweeflichaam na zijn vervaardiging nog zeer lang van volume verandert door nawerking van het glas, zoodat steeds de vergelijkingsproeven op denzelfden dag gedaan moesten worden.

Was de vervaardiging van het zweeflichaam al tijdroovend, nog meer was dit de bepaling der zweef-temperatuur, daar hierbij eveneens allerlei voorzorgen genomen moesten worden. Langzame stijging van de temperatuur met circa 0.03°C . per minuut, beschutting tegen warmte-stralingen, trillingsvrije opstelling enz., enz. Het langdurigste werk van alles was echter nog de bereiding van het water door verbranding der Boeton-asphalt. De asphalt wil wel branden, doch roet hierbij enorm. Na verschillende mislukte proefnemingen beviel ons nog het beste de verbranding van de Boeton-asphalt in een stroom van zuurstof met condensatie onder ijskoeling. De verbranding van kleine hoeveelheden werd voortgezet tot circa 40 gram water verkregen waren, welke aan de bovengenoemde zuivering onderworpen werden.

Resultaten der metingen:

Zweeftemperaturen:			
Gewoon water		Boeton asphalt-water	
17.55° C.	} gem. 17.55° C.	17.613° C.	} gem. 17.62° C.
17.55° C.		17.633° C.	
17.55° C.			
17.55° C.			
verschil 0.07° C.			
Anderen dag:			
17.52° C.	} gem. 17.53° C.	17.60° C.	} gem. 17.60° C.
17.54° C.		17.60° C.	
verschil 0.07° C.			

Tusschen de bepalingen werd het water (beide soorten) opnieuw aan een zuivering onderworpen.

Daar bij $17-18^{\circ}\text{C}$. d sg/dt van water bedraagt: 179×10^{-6} , geeft een verschil van 0.01°C . dus een verschil in s.g. van 1.79×10^{-6} . Hieruit volgt dus, dat het water verkregen door verbranding van Boeton-asphalt $7 \times 1.79 \times 10^{-6} = 12.5$ p.p.m. zwaarder dan gewoon water is.

Wij moeten hier echter nog een correctie aanbren-gen voor de uitzetting van het glazen zweeflichaam. Nemen wij den lineairen uitzettingscoëfficiënt van glas aan als 7×10^{-6} dan wordt de correctie voor volume-vergrooting bij een temperatuur van 0.07°C . circa 1.5×10^{-6} , zoodat wij tot de conclusie komen, dat water uit Boeton-asphalt bereid 11 p.p.m. zwaarder is dan gewoon water. Ook bepaalden wij het water, verkregen door verbranding van Haagsch lichtgas en vonden, dat het als gemiddelde, na correctie, 4 p.p.m. zwaarder was dan gewoon water.

Conclusie. De Boeton-asphalt bevat zware water-stof en wel zoo veel, dat water door verbranding hieruit verkregen 11 p.p.m. zwaarder is dan gewoon

water. Vergelijken wij deze waarde met die der literatuur als bovenaangehaald, dan mag gezegd worden, dat deze asphalt hieraan relatief zeer rijk is (water uit petroleum (kerosine) 7 p.p.m., uit benzol 8 p.p.m. en uit lichtgas (eigen bepaling) 4 p.p.m.).

Dit onderzoek werd door ons verricht voor de N.V. Mijnbouw-Mij. Boeton, Den Haag, welke wij bij dezen danken voor de toestemming tot publicatie.

Summary. Selective elimination of the hydrogen light isotope from ages old organic materials might result in an enrichment of deuterium in them. This hypothesis was tested with respect to a natural asphalt (Boeton asphalt). Investigation indicated that water obtained by combustion of this asphalt showed a specific gravity, about 11 p.p.m. heavier than ordinary water.

Den Haag.-Laboratorium der N.V. Ned. Research Centrale.

BOEKAANKONDIGINGEN.

Handbuch der Lebensmittelchemie, herausgegeben von A. Bömer, A. Juckenack, J. Tillmans †. Dritter Band: Tierische Lebensmittel; mit 174 Abb. Berlin, J. Springer, 1936, XVI + 1049 pp., 25×17 cm, RM. 129.—, geb. RM. 132.60.

Met dit deel begint het nieuwe handboek de bespreking van de afzonderlijke levensmiddelen: nog 5 andere deelen zullen hiermede worden gevuld, nadat deel VI (alkaloïd-houdende genotmiddelen, specerijen en keukenzout) in 1934 reeds is voorafgegaan. De samenstellers beginnen dit deel daarom met een inleiding, waarin zij opmerken, dat deel I van het handboek van König en de beide vervolg-deelen hierop, ook naast het nieuwe handboek hun betee-kenis behouden. Op deze inleiding volgen eenige korte hoofdstukken, waarin de (niet geringe) veranderingen worden uiteengezet, die de Deutsche wetgeving op het gebied der levensmiddelen sedert de verschijning van deel I (1933) onder het nieuwe bewind heeft ondergaan, de be-grippen voedingsstoffen, voedingsmiddelen, voedings-waarde, e.d. worden verklaard en algemeene regels worden gegeven voor monsterneming en de voorbereiding der monsters voor het onderzoek.

Het eerste en grootste gedeelte van den verderen inhoud van deel III is gewijd aan melk en zuivelproducten (543 blz.), dan volgen eieren (74 blz.), vleesch, vleeschwaren en vleeschextracten, visch en vischwaren, schaaldieren, enz. (360 blz.) en „Nährmittel“ (23 blz., onderscheiden in „Proteinnährmittel“ en lecithinepreparaten). Al deze onderwerpen zijn uitermate grondig behandeld en zijn, voor zoover ref. heeft kunnen nagaan, geheel „bij“. Onder de talrijke literatuurverwijzingen ontbreken ook de publi-caties in dit Weekblad niet. Bij ieder onderwerp is niet alleen de toepasselijke Deutsche, maar zijn ook de buiten-landsche wetgevingen vermeld. Zoo is, wat ons land betreft, aan het melkbesluit, het besluit op vaste melkpro-ducten, de boterwet, het kaasbesluit, e.a. besluiten meer of minder aandacht geschonken. Het eierenbesluit van 1931 ontbreekt echter en zelfs wordt onder „Niederlande“ medegedeeld: „Auch hier sind Sonderbestimmungen über Eier nicht bekannt“. Deze omissie is des te opmerkelijker, daar minder belangrijke besluiten en zelfs wijzigingen ervan wel vermeld worden (zij het niet altijd even nauwkeurig).

Het keurig uitgevoerde werk is als een aanwinst voor de bibliotheek van voedingsmiddelscheikundigen te be-schouwen, voor zoover althans de hooge prijs geen beletsel is tegen de aanschaffing ervan. Het is te hopen, dat de

nog ontbrekende deelen nu niet lang meer op zich zullen laten wachten.

Naschrift.

Den 8sten October is Prof. A. Bömer te Münster i.W., wiens autoriteit op het gebied van de voedingsmiddelchemie en vooral op dat der vetten algemeen werd erkend, overleden. Wie het voorrecht hebben gehad, tijdens de voedingsmiddelconferentie te Arnhem in 1932 in nauwere aanraking met hem te komen, zullen zich herinneren, met hoeveel enthousiasme de toen reeds bejaarde onderzoeker over het handboek sprak, dat hij tezamen met Juckenack en Tillmans (ook reeds overleden) bezig was samen te stellen en waarvan de drukproeven hem dienden als leidraad voor zijn te houden voordracht. De energie, waarmede Bömer op zijn leeftijd dit grootsche werk op touw zette, moest wel bewondering afdwingen. Want dat de volgorde, waarin de samenstellers worden genoemd, althans wat den eersten betreft, niet slechts alfabetisch is, blijkt voldoende uit de reeds verschenen deelen. Het stemt tot weemoed, dat Bömer de voltooiing van zijn werk, dat naar hij hoopte, einde 1935 gereed zou zijn, niet meer heeft mogen beleven.

G. J. van Meurs.

* * *

Bestaan in de tropen nederzettingen van Europeesche klein-landbouwers?, door Dr. C. J. J. van Hall. Berichten van de Afdeling Handelsmuseum van de Kon. Ver. Koloniaal Instituut. No. 104, 14 × 21 cm, 31 blz., prijs f 0.40.

In de laatste jaren is onder den druk van de crisis een verhoogde activiteit merkbaar geweest van hen, die de emigratie van Nederlanders voorstaan naar (het hoogland van) onze tropische gewesten: Nieuw-Guinea en Suriname. Velen meenen, dat wij in deze emigratie een middel bezitten de werkloosheid hier te lande (volgens sommigen een, gedeeltelijk buiten de conjunctuur staand, „chronisch” geworden verschijnsel) te verminderen. Van Hall bespreekt stuk voor stuk de voorbeelden van nederzetting in de tropen, die de voorstanders der emigratie steeds als steun voor hun opvattingen aanhalen en komt tot de conclusie: „Inderdaad bestaat nergens in de tropen — noch in het hoogland, noch in het laagland — een kolonie van blanke landbouwers, die door hun landbouw, zonder hulp van inlandsche arbeiders, in hun eigen onderhoud voorzien”.

Voor velen weer een illusie minder!

P. Cohen Henriquez.

* * *

L. Meunier en C. Vaney, La Tannerie, met medewerking van P. Chambard, A. Jamet, C. Gastellu en R. Loos, 1e deel, Parijs, 1936, Gauthier Villars, 804 pp., frs. 120.—.

De eerste uitgave verscheen in 1903, doch sindsdien is er in de wijze van lederbereiding, zoowel als in de theoretische beschouwingen, die er aan ten grondslag liggen, zoo veel veranderd, dat het verschijnen van deze tweede uitgave zeer toegejuicht kan worden.

Dit eerste deel bevat naast de nieuwere theoretische inzichten over de lederbereiding, de beschrijving der verschillende grondstoffen, alsmede de onderzoekingsmethoden en de controle in de praktijk der bedrijven. Het vormt den grondslag van de cursussen der bekende Ecole de Tannerie de Lyon, waaraan de schrijvers en hun medewerkers verbonden zijn. De wetenschappelijke publicaties van allen, die aan dit boek hebben medegewerkt, zijn er waarborg voor, dat dit boek tot een studieboek van den eersten rang geworden is, niet alleen voor den a.s. lederfabrikant-scheikundige, doch voor allen, die met de problemen der leder-

bereiding in aanraking komen. Naast uitnemende uiteenzettingen vindt men een schat van literatuuropgaven, vooral van minder bekende Fransche publicaties op dit gebied.

Wel is het recensent opgevallen, dat sommige onderdeelen wat kort behandeld zijn. Zoo is dit het geval bij het fysisch onderzoek van leder: de bepaling van den slijtweerstand; bij de bepaling der onoplosbare stoffen in looistof-oplossingen: de Riess-methode (die toch bijna officieele methode geworden is) en de onderzoekingen van Kubélka over sedimenteeren van looistofoplossingen; bij de looistofbepaling: de Darmstadt-Baldracco-methode; terwijl de onderzoekingen van Schindler over fatlikkeren in het betreffende hoofdstuk over het vetten van leder niet genoemd zijn. Ook de ijzerlooïing en die met zirkoonzouten, welke voor onze oostelijke burens van zoo'n groot belang zijn en daar reeds praktische toepassing vinden, komen er stiefmoederlijk af.

Met groote belangstelling wordt ook het tweede deel tegemoet gezien, dat de praktijk der lederbereiding zal behandelen.

Index, onderwerpen- en auteursregisters zijn practisch ingericht, terwijl druk en afbeeldingen, behalve eenige micro-fotografische reproducties, zeer goed zijn. De prijs van frs. 120.— steekt gunstig af bij dergelijke uitgaven in andere landen.

J. L. van Gijn.

* * *

P. H. Beijer, Driehonderdvijftig scheikundige vraagstukken. Amsterdam, N.V. D. B. Centen's Uitg.-Mij., 1936, 6e herziene druk, 64 pp., 14 × 21 cm, ingen. f 0.95; antw. f 0.35.

Binnen een jaar reeds weer een nieuwe druk. Deze verzameling vraagstukken voorziet blijkbaar in een behoefte. Er zijn er nog ruim twintig meer dan de titel belooft. Ref. moge hier een onjuistheid in de vorige bespreking herstellen: ook de eindexamenvraagstukken H.B.S. 5-j.c. zijn voor een groot deel opgenomen.

Met de gewijzigde eindexameneischen is rekening gehouden.

Bij de organische verbindingen is de nieuwe nomenclatuur vermeld. Enkele drukfoutjes zijn blijven staan; de uitvoering is eenvoudig, maar de prijs is dan ook zeer laag.

G. Klaver.

* * *

Emil J. Fischer, Triäthanolamin und andere Aethanolamine. Allgemeiner Industrie Verlag G.m.b.H., Berlin-Lichterfelde-West, 1936, 84 pp., 15 × 21 cm, geb. RM. 5.60.

Dit boekje behandelt de, in de laatste jaren technisch belangrijk geworden, aethanolaminen en voornamelijk het triaethanolamine. De schrijver heeft zich ten doel gesteld de omvangrijke octrooi-literatuur meer toegankelijk te maken.

Na een korte inleiding worden de chemie en eigenschappen der aethanolaminen beknopt besproken. De verschillende toepassingen, b.v. in de vet-, textiel-, leder-, rubber-, lak- en verfwaren-, en minerale olie-industrie worden aan de hand van de octrooi-literatuur uitvoerig behandeld, terwijl tenslotte nog de bruikbaarheid in de analytische scheikunde wordt vermeld.

Een uitgebreid register (auteurs, onderwerpen en octrooiën tot 1935) verhoogt de waarde van dit handige boekje voor wie zich snel wil oriënteren op het betreffende gebied.

M. Buis.

CHEMISCHE KRINGEN.

Chemische Kring Buitenzorg. De Chemische Kring Buitenzorg, die sedert 1932 niet meer vergaderde, is op Vrijdag 23 Oct. j.l. weder opgericht. Deze eerste vergadering werd bijgewoond door 24 leden en 3 introducés. In het bestuur werden de volgende leden gekozen: Dr. D. R. Koolhaas, voorzitter, Dr. W. B. Deijis, secretaris, Dr. H. J. Hardon, Ir. E. K. E. Halewijn en Dr. H. Braak.

De vergaderingen zullen gehouden worden in het Proefstation „West-Java” te Buitenzorg.

Tijdens de eerste vergadering hield Dr. D. R. Koolhaas vóór de pauze een voordracht over de *Chromatographische Analyse*. Na de behandeling van het principe, waarop deze analyse berust, werd het verdringen van geadsorbeerde kleurstoffen gedemonstreerd, alsmede het passeeren van weinig adsorbeerbare kleurstoffen door een laag van sterk geadsorbeerde kleurstoffen. Verschillende chromatogrammen werden gedemonstreerd van een kleurstofmengsel aan verschillende adsorbentia. Behandeld werden de verschillende successen der chromatographie, zowel op het gebied van de scheiding van gekleurde als van ongekleurde verbindingen, waarbij in het kort enkele geslaagde scheidingen, uitgevoerd in het Laboratorium voor Scheikundig Onderzoek werden besproken.

Gewezen werd op het groote belang van de methode voor de beoordeeling van de zuiverheid, de identiteit (mengchromatogram) en de scheiding van verbindingen, omdat de structuur van de organische verbindingen van veel groteren invloed is op de adsorptie-affiniteit, dan b.v. op de oplosbaarheid.

Na de pauze hield Dr. Th. M. Meyer een lezing over de *Resthars van Derris elliptica*. Spreker begon met er op te wijzen, dat de belangrijkste verbinding, die tot nu toe uit derrisextract geïsoleerd was, bestond uit rotenon, dat gemakkelijk in kristallijnen toestand kan worden verkregen. Behalve het rotenon moet dit extract, derrishars genoemd, nog andere werkzame bestanddeelen bevatten. Het is nog niet gelukt om door eenvoudige scheidingsmethoden andere kristallijne stoffen te isoleren. Het bestaan van die andere werkzame stoffen werd waarschijnlijk geacht, daar verschillende biologische proeven met derrishars aantoonen, dat deze hars t. o. v. verschillende insecten nog wel degelijk giftige werking had.

Vervolgens gaf spreker een overzicht van de verschillende stoffen, n.l. toxicarol, degueline, tephrosine, die uit de derrishars verkregen zijn. Aangezien voor de afscheiding van deze stoffen de inwerking van alcoholische loog noodig was, is het niet waarschijnlijk, dat deze stoffen als zodanig in de hars voorkomen, maar het product zijn van een of andere chemische omzetting. Hierop wijst in het geval voor toxicarol de totale onoplosbaarheid in oplossingen van derrishars in CCl_4 en ook het feit, dat genoemde stoffen alle optisch inactief zijn, terwijl derrishars zelf nog een vrij sterke linksdraaiing vertoont. Alleen door katalytische hydreeing van de toxicarolvrije derrishars is men erin geslaagd optisch actief dihydrodegueline te isoleren.

Spreker wees er op, dat de inhoudstoffen van derrishars waarschijnlijk zeer gevoelig zijn voor alkaliën. Verder kwam de verwantschap van deze stoffen ter sprake; rotenon, toxicarol, degueline en tephrosine zouden, voor zoover de structuur van deze verbindingen vaststaat, alle het gecondenseerde systeem van dihydrobenzopyraan en dihydrobenzopyron bevatten, waaraan de typische giftige werking van deze stoffen wordt toegeschreven.

Spreker gaf vervolgens nog een kort overzicht over eigen proefnemingen, acetylering met azijnzuuranhydride in pyridine, inwerking van hydroxyl- en ketonreagentia, de verdeling over twee niet mengbare oplosmiddelen, zoals methylalcohol en methylcyclohexaan. Hoewel in sommige gevallen gekristalliseerde verbindingen werden verkregen, was de opbrengst zeer gering, zoodat van een noemenswaardige scheiding niet kon worden gesproken. Spreker sprak zijn hoop uit, om door chromatographische analyse tot een meer essentiële scheiding te komen; proeven in die richting waren veelbelovend.

Groningsche Chemische Kring. Maandag 2 November heeft de Kring zijn eerste bijeenkomst in dit seizoen gehouden. Spreker was Dr. R. Brinkman, die een inleiding gaf tot de lezingen over *biokatalysatoren*, welke voor den Kring gehouden zullen worden.

De eerstvolgende vergadering vindt plaats op Vrijdag 20 November in het Physiologisch Laboratorium, Bloemsingel, te 20 uur. Prof. Dr. B. C. P. Jansen (Amsterdam) heeft zich bereid verklaard te spreken over „Nieuwe onderzoekingen op het gebied der vitamines”.

Chemische Kring Limburg. In de vergadering van 21 Oct. j.l. sprak Jhr. Dr. V. H. van den Bergh (Amersfoort) over: „Het petroleumbedrijf op Curaçao”. Aan de hand van vele lantaarnplaatjes gaf spreker een duidelijk overzicht van het groote bedrijf

en van de wijzen, waarop de verschillende producten uit de ruwe olie worden verkregen. Voor een kort overzicht van deze lezing wordt verwezen naar het Chemisch Weekblad 1932, blz. 767.

Na afloop was Dr. van den Bergh zoo bereidwillig om vragen te beantwoorden, waarvan door velen der aanwezigen dankbaar gebruik werd gemaakt. De voorzitter betuigde aan Spreker den hartelijken dank der talrijk aanwezige leden voor de interessante lezing over dit grootsche bedrijf.

Op Vrijdag 27 Nov. a.s. hoopt Prof. Dr. J. P. Wibaut (Amsterdam) voor den Kring te spreken over: „Katalytische methoden in de organische chemie”.

Nijmeegsche Chemische Kring. Op Vrijdag 20 Nov. a.s. houdt drs. M. van der Waarden een voordracht over Coacervatie.

PERSONALIA, ENZ.

Aan de Universiteit te Utrecht zijn geslaagd voor het candidaats-examen wis- en natuurkunde L. mejuffrouw H. J. W. Friedrichs en de heeren J. Rond en F. D. J. M. Schul.

Bij Kon. besluit is benoemd tot officier in de orde van Oranje-Nassau Ir. J. L. van Gijn te Lochem, voorzitter van de commissie van advies voor de rijksschool voor leerlooiers en schoenmakers met daaraan verbonden proefstation en voorlichtingsdienst ten bate van de leder- en schoenindustrie te Waalwijk.

Ter gelegenheid van de diesviering der Nederlandsche Handelshoogeschool te Rotterdam heeft de rector-magnificus, Prof. Dr. P. E. Verkade, een rede uitgesproken over „Biochemie”.

In het zoo juist verschenen „Verslag van het verhandelde in de sectievergaderingen en de algemeene vergadering van het Provinciaal Utrechtsch Genootschap van Kunsten en Wetenschappen, gehouden den 2^{en} en 3^{en} Juni 1936” treft men o. a. de voordracht aan, door Prof. Dr. G. M. Verrijn Stuart gehouden over „De financiering der industrie”.

TITELOPGAVE VAN PUBLICATIES VAN
ALGEMEEN KARAKTER II.¹⁾

- J. Douglass Ferry, Ultrafilter-membranen en ultrafiltratie. *Chem. Reviews* 18, 373—455 (1936).
- G. Hesse, De chromatographische analyse en haar toepassing. *Angew. Chem.* 49, 315 (1936).
- H. Fromherz, De absorptie van het licht en haar beteekenis voor de chemie. *Chem. Ztg.* 60, 445—448 (1936).
- L. N. Ridenow—D. M. Yost, Kunstmatige radioactiviteit. *Chem. Reviews* 18, 457—495 (1936).
- Rutherford, Radioactiviteit en atoomtheorie. *J. Chem. Soc.* 1936, 508—516.
- L. H. Adams, De activiteit en hiermede verwante thermodynamische grootheden, hun definieering en variatie met temperatuur en druk. *Chem. Reviews* 19, 1—26 (1936).
- A. E. Dunstan, Vooruitgang op het gebied van de thermische polymerisatie en condensatie van gasvormige koolwaterstoffen. *Trans. Faraday Soc.* 32, 227—236 (1935).
- H. J. Schumacher, Over reacties der halogenen met organische verbindingen der aliphatische reeks onder invloed van het licht. *Angew. Chem.* 49, 613—617 (1936).
- K. Ziegler, De beteekenis van alkalimetallorganische verbindingen voor de synthese. *Ibid.* 49, 499—502 (1930).
- A. Dadiou, Het Raman-effect en zijn toepassing in de organische chemie II. *Ibid.* 49, 344—49 (1936). (I: *Ibid.* 43, 800 (1936)).
- H. Küster, Overzicht der literatuur over de synthese van formaldehyd uit watergas, *Brennstoffchem.* 17, 103—109 (1936).
- J. H. Hibben, Raman-spectra in de organische chemie. *Chem. Reviews* 18, 1—232 (1936).
- N. V. Sidgwick, Structuurchemie. *J. Chem. Soc.* 1936, 533—538.
- R. F. Thompson, Recente vooruitgang op kleurstofgebied. *Chem. and Ind.* 55, 86—89 (1936).
- U. Westphal, Over sterinen en galzuren, I. *Chem. Ztg.* 60, 774—776 (1936).
- D. W. Hill, Synthese en structuur van benzopyriliüm- (chromyliüm-) -zouten. *Chem. Reviews* 19, 27—54 (1936).

¹⁾ Voor I zie: *Chem. Weekblad* 1936, 371.

- H. Schrader, Over de beteekenis van emulsies als vorm van verdeling. *Angew. Chem.* 19, 473—475 (1936).
- J. G. Thompson en H. E. Cleaves, Een overzicht over de bereiding en eigenschappen van zuiver ijzer. *Bur. Standards J. Research* 16, 105—130 (1936).
- J. Krönert, Eenige nieuwe electrophysische meetmethoden in de analytische chemie. *Chem. Fabrik* 9, 133—138 (1936).
- H. Ulich, Nieuwe opvattingen over de bijzondere eigenschappen van water en waterige oplossingen. *Angew. Chem.* 49, 279—283 (1936).
- L. F. Audrieth, Een symposium over complexe anorganische verbindingen. Inleiding. *Chem. Reviews* 19, 55—57 (1936).
- W. A. Rodebush, De waterstofbinding en coördinatie. *Ibid.* 19, 59—65 (1936).
- J. C. Bailar, Stereochemie van complexe anorganische verbindingen. *Ibid.* 19, 67—87 (1936).
- N. F. Hall, De zuur-base-eigenschappen van complexe ionen. *Chem. Reviews* 19, 89—99 (1936).
- R. Leroux, Chemie en kanker. *Chimie & industrie* 35, 520—524 (1936).
- J. W. Cook, Chemische bijdragen tot het kanker-probleem. *Ber.* 69 A, 38—49 (1936).
- F. Micheel, Slangenvergiften. *Chem. Ztg.* 60, 753—755 (1936).
- Rohmann, Pijnstillende middelen. *Ibid.* 60, 713—716 (1936).
- W. Siecke, Contact- of looden kamer-procédé? Een samenvatting over de ontwikkeling der beide methoden ter bereiding van zwavelzuur. *Angew. Chem.* 49, 475—478 (1936).
- R. Strausz, Electrografiet bereiding, eigenschappen en toepassing. *Chem. Ztg.* 60, 661—663 (1936).
- v. Philippovitch, De verbranding in den explosiemotor. *Angew. Chem.* 49, 625—634 (1936).
- H. Fischer, Moderne electrochemische procedé's ter bescherming van metallieke oppervlakken, en hun chemische en fysisch-chemische beginselen. *Ibid.* 49, 493—498 (1936).
- M. Javillier, De kwestie van het gebruik van magnesiumverbindingen in den landbouw. *Chimie & industrie* 35, 274—284; 533—540 (1936).
- F. Prockat, Vooruitgang op het gebied der technische stofbestrijding. *Chem. Fabrik* 9, 153—160 (1936).
- R. Heinze, Over het bereiden van polymerisatie-benzine in de Vereenigde Staten. *Ibid.* 9, 109—115 (1936).
- K. Gordon, De ontwikkeling van de steenkoolhydreering door de Imp. *Chem. Ind. Brennstoffchem.* 17, 261—270 (1936); *J. Inst. Fuels* 9, 69—84 (1935).
- A. Schulze, Calcium. *Chem. Ztg.* 60, 733—735 (1936).
- W. Overath, Het fosphaat-procédé ter bescherming tegen roest. *Ibid.* 60, 741—742 (1936).
- Anon., De rubbersynthese in de Vereenigde Staten. *Ibid.* 60, 781—785 (1936).
- F. Kirchhoff, Vooruitgang op het gebied van rubber en zijn kunstmatige vervangingsmiddelen. I; II. *Ibid.* 60, 721—725; 745—746 (1936).
- F. Hofmann, Hoe men kwam tot de synthese van rubber. *Ibid.* 60, 693—695 (1936).
- R. Kissling, Onderzoek en vinding op het gebied van de lijm-industrie in 1934 en 1935. *Ibid.* 60, 663—664 (1936).
- F. Müller, Fysische chemie en afweerwetenschap, I; II. *Ibid.* 60, 673—676; 697 (1936).
- R. Pottier, De Belgische industrie der synthetische chemische geneesmiddelen. *Rev. universelle mines* 12, 190—199 (1936).
- J. Grant, De fluorescentie in ultraviolet licht als hulpmiddel bij de chemische analyse. *Current Sci.* 4, 801—804 (1936).
- Ch. van Brunt, Microchemie: een nieuw hulpmiddel voor den ingenieur. *Gen. Elec. Rev.* 39, 88—94 (1936).
- J. Gordon Pearson, Microanalyse. Bepalingsmethoden voor zeldzaam en veelvuldig voorkomende metalen. *Chem. Eng. Mining Rev.* 28, 108—110 (1936).
- G. Flusin, Over den huidige stand van zaken in de industrieën van den electrischen oven. *Helv. Chim. Acta* 19, speciaal No. 69—77 (1936).
- G. W. Morey, De samenstelling van glas. *Sci. Monthly* 42, 541—554 (1936).
- D. Knapp, Luminescentie-glas. *Keram. Rundschau* 44, 363—365 (1936).
- L. Guillet, Eenige problemen op het gebied van metallurgie. *Génie civil* 109, 1—7; 35—38; 53—60 (1936).
- L. R. Jackson, De verdamping van metalen. *Metals & Alloys* 7, 160 (1936).
- Anon., Oppervlaktebehandeling van lichte metalen. *Apparatebau* 48, 171—173 (1936).
- W. Lohmann, Vooruitgang in de lasstechniek gedurende de eerste helft van 1936. *Stahl u. Eisen* 56, 1003—1006; 1032—1033 (1936).

- D. F. Twiss, Rubber: het hervormen van een natuurproduct door menschenhanden. *Trans. Inst. Rubber Ind.* 12, 37—43 (1936).
- J. A. de Tomasi, Lanital, de Italiaansche kunstwol. *Milk Plant Monthly* 25, No. 8, 36—37 (1936).
- A. Foulon, Nieuws op het gebied der celluloseacetaat-kunstzijde. *Monatsh. Seide Kunstseide* 41, 311—313 (1936).
- M. J. Conway, Toepassingsmogelijkheden van vloeibaar gemaakte petroleumgassen bij de behandeling van metalen. *Steel* 98, No. 24, 34—36 (1936).
- C. G.

CORRESPONDENTIE, ENZ.

Het Nederl. Bureau voor buitenlandsche studentenbetrekkingen, Breestraat 41, Leiden, verzoekt ons mede te deelen, dat in overleg met den Oostenrijkschen Propagandadienst voor vreemdelingen-verkeer te Utrecht een programma is samengesteld voor een wintersportreis naar Oostenrijk. Belangstellenden gelieven zich te wenden tot bovenstaand adres.

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

VRAAG EN AANBOD.

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

Ter overneming gevraagd

- Handboek ten dienste van de suikerrietcultuur en de rietsuiker-fabricage op Java, 1^e deel, 6^e of latere druk.
- H. de Vries, Leerboek der diff. en integr. rek., II. *Chem. Weekblad* 17 t/m 22 (1920 t/m 1925).
- Rec. trav. chim.* 1934, '35 en '36.
- N. Semenov, Chemical kinetics and chain reactions.
- C. N. Hinshelwood, Kinetics of chemical change in gaseous systems (3e druk).
- Refiner and Natural Gasoline Manufacturer, Vol. 15, No. 15, Juni 1936.

Ter overneming aangeboden:

- Weerstandsbrug v. Kohlrausch. *Chem. Weekblad* 1929—1936. in afl.
- Tammann, Heterogene Gleichgewichte, 1924.
- de Haas, Thermodynamica, 1927.
- Osgood, Differential and Integral Calculus, 1924.
- Lorentz, Entropie en waarschijnlijkheid, 1923.
- Meyer-Jacobson, B. 1, Deel I, 1 (2e druk).
- Werner, Neuere Anschauungen auf dem Gebiete der anorg. Chemie (1905).
- Klockmann, Lehrbuch der Mineralogie (1923).
- G. Temple, The general principles of quantum theory (1933).
- J. J. van Laar, Die Zustandsgleichung von Gasen und Flüssigkeiten (1924).
- G. Gamow, Der Bau des Atomkerns und die Radioaktivität (1932).
- J. P. Kuenen, Zustandsgleichung und Kontinuitätstheorie (1907).
- R. Lorenz, Raumerfüllung und Ionenbeweglichkeit (1922).
- Weekblad voor Gymn. en Middelb. Onderwijs* (1935—'36).
- J. Perrin, Les atomes (1930).
- J. Hoppe, Analytische Chemie I, II (1928).
- H. Bauer, Geschichte der Chemie, I, II (1921).
- W. C. McLewis, A system of physical chemistry I, II, III (1920).
- Tabellarisch overzicht der belangrijkste mineralen en isomorfereeksen (1926).

De opgaaf van het aangeboden en gevraagde wordt driemaal geplaatst. Wenschte 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.

VERBETERING.

Op blz. 631, 2^{de} kolom, regel 22 v.o., staat in het „Verslag der Commissie voor tewerkstelling en crisisfonds der Nederlandsche Chemische Vereeniging”: „door het Departement van Sociale Zaken”, lees: „door den werkgever, door het Crisisfonds der Nederlandsche Chemische Vereeniging en door het Departement van Sociale Zaken”.