

CHEMISCH WEEKBLAD

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

Hoofredacteur: Dr. W. P. JORISSEN, Leiden, Hooge Rijndijk 15, telefoon 24939, postrekening 3569.
Redactie-bureau: 's-Gravenhage, Willem Witsenplein 6, telefoon 774520.

Redactie-Commissie: Dr. A. Bloemen (secretaris), Dr. C. Groeneveld, Dr. Ir. J. A. M. van Liempt,
Dr. T. van der Linden en M. D. Rozenbroek.

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

INHOUD: Mededeelingen van het Secretariaat. — Agenda van Vergaderingen. — Onder de wapenen geroepen analisten. — Nederlandsche Natuurkundige Vereeniging. — Bond voor Materialenkennis. — Nederlandsche Vereeniging voor Biochemie. — Organisatie T.N.O. — Aangeboden betrekkingen, werk, enz. — Gevraagde betrekkingen. — Ir. G. Elsen, Moderne quantenmechanica en het benzolprobleem. IV. — Chemische Kringen. — Personalía, enz. — Ter bespreking ontvangen boeken. — Correspondentie, enz. — Vraag en aanbod. — Economische berichten.

MEDEDEELINGEN VAN HET SECRETARIAAT DER
NEDERLANDSCHE CHEMISCHE VEREENIGING
(Willem Witsenplein 6, 's-Gravenhage, telefoon 774520,
postrekening 7680)

ALGEMEENE VERGADERING te AMSTERDAM.

De 85^{ste} Algemeene Vergadering der Nederlandsche Chemische Vereeniging zal te Amsterdam worden gehouden op
Vrijdag 22 December 1939.

Het volledige programma zal worden opgenomen in het
Chemisch Weekblad van 2 December a.s.

* * *

Op 10 Maart 1939 is te Soerabaja op 36-jarigen leeftijd overleden de heer P. C. Nicola, scheikundige b. h. Proefstation v. d. Javasuikeerindustrie, lid der Ned. Chemische Vereeniging.

Nieuwe leden.

Het in het Chemisch Weekblad van 16 September j.l. onder 124 genoemde candidaat-lid is thans aangenomen als gewoon lid.

Candidaat-leden per 1 Januari 1940.

- 28: Wijmenga (H. G.), chem. cand., Hoek van Holland, Prins Hendrikstraat 216 A;
- 29: Boer (Mej. E. C. S. de), chem. stud., den Haag, van Neckstr. 16;
- 30: Boulmy (Mej. H. A.), chem. stud., Voorburg, Haasburgstraat 25; allen voorgesteld door Dr. J. van Alphen en drs. G. F. Wilmink, beiden te Leiden.
- 31: Karsten (drs. J. G. A.), Amsterdam, P. Lastmankade 39 I; voorgesteld door Dr. H. Gerding en Mej. Dr. C. H. Mac Gillavry, beiden te Amsterdam.
- 32: Stoel (H. van der), Hillegersberg, Molenlaan 174, cand.-scheik. ing.; voorgesteld door Dr. Ir. J. van Loon en Ir. G. Elsen, beiden den Haag.
- 33: Ijdens (R. A.), Rijswijk, Bilderdijklaan 94, ass. chem. techn. a/d T. H.; voorgesteld door Ir. J. A. de Bruyn Jr. en Ir. A. K. Vroege, beiden te Rotterdam.
- 34: Beijerman (Mej. S.), pharm. cand., Amsterdam, de Lairessestraat 78; voorgesteld door Prof. Dr. C. G. van Arkel te Haarlem en Dr. J. Temminck Groll te Amsterdam.

Wijzigingen en aanvullingen aan te brengen in de ledenlijst 1939.

- Blz. 24: Abma (R. R.), chem. cand., Utrecht, Burgemeester Reigerstraat 58bis.
- „ 27: Berends (drs. W.) Utrecht, Burg. Reigerstraat 58 bis, ass. org. chemie, R.U.
- „ 28: Blekkingh (Dr. J. J. A.), Pasoeroean, Java (N. O.-I.), Heerenstraat 39, scheik. a. h. Proefst. v. d. Javasuikeerindustrie.
- „ „: Blink (Ir. W. P. van den), Amsterdam, Prinsengracht 798.
- „ 32: Broekman (Dipl. ing. D. P.), Hilversum, Trompenbergerweg 410.
- „ 36: Dantuma (Dr. R. S.), Oegstgeest, W. de Zwijgerlaan 45.
- „ 40: Eenhoorn (F.), chem. cand., Amsterdam, Hotel Krasnapolski.
- „ 45: Gracht (Ir. W. J. F. de Rijk v. d.), Delft, Kolk 3.
- „ 52: Horst (Ir. J. ter), Zwolle, Hertenstraat 22.
- „ 58: Kok (J. F.), den Haag, Flatgebouw Groenendaal, van Alkemadelaan 546, dir. Gemeenteapotheek.
- „ 69: Nicolai (Ir. H. W.), Hengelo (O.), Drienerparkweg 11, ing. b. d. Kon. Ned. Zoutindustrie.
- „ 73: Pels (drs. P. S.), Amersfoort, 't Stort-Zuid 31.
- „ 79: Sanders (J. H.), chem. stud., Leiden, Kloosterkazerne.
- „ 84: Stel (M.), chem. cand., Veendam, Parklaan 8.
- „ 85: Sweep (Ir. W. R.), Oud Tjandi, Semarang (N. O.-I.), Gang Schmal Z 3.
- „ 86: Teadeloo (Prof. Dr. H. J. C.), den Haag, 2e Sweelinckstraat 236.
- „ „: Teune (drs. M. Th.), Utrecht, Oudkerkhof 22 bis.
- „ 88: Veer (Dr. W. L. C.), Delft, Binnenwatersloot 12.
- „ 91: Voet (Ir. A.), Schijndel, Grootestraat A 45, p. a. den heer A. Swinkels.
- „ 93: Wagendonk (Dr. W. J. van), Palo Alto, Cal. (U.S.A.), 550 Bowdoinstreet.

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 2 tot 4.30, des Zaterdags van 9—12 uur.

Dr. T. VAN DER LINDEN.
den Haag, telefoon 721636 (na 6 u. n.m.).

Agenda van Vergaderingen.

- 20 November De Leidsche Studenten-Faculteiten, Academiegebouw Rapenburg, Leiden: Prof. Dr. H. J. Pos, 3de lezing over „De filosofie der wetenschappen”. Zie Chem. Weekblad, pg. 757.
- 22 „ Bond voor Materialenkennis, Kring voor verf, rubber enz. Jaarbeursrestaurant, Utrecht: Dr. A. Greth, Moderne Lackrohstoffe. Zie Chem. Weekblad, pg. 762.
- 23 „ Nederl. Inst. voor Efficiency, den Haag: Diverse excursies. Zie Chem. Weekblad, pg. 774.
- 24 „ Efficiency-dag, den Haag, Diligentia, Lange Voorhout 5. Zie Chem. Weekblad, pg. 774.
- 24 „ Chemische Kring Limburg, Rijkslandbouwproefstation, Maastricht: Dr. J. Elgersma, Enkele grepen

uit den vooruitgang der techniek. Zie Chem. Weekblad, pg. 773.

- 25 November Teyler's Stichting, Haarlem, sprekers: Prof. Dr. H. W. Julius en Prof. Dr. J. Tinbergen. Zie Chem. Weekblad, pg. 747.
- 25 „ Nederlandsche Natuurkundige Vereeniging, Amsterdam, sprekers: P. H. van Cittert en F. K. du Pré. Zie Chem. Weekblad, pg. 762.
- 25 „ Teyler's Stichting, Haarlem, sprekers: Prof. Dr. eigenschappen van atomen en moleculen in hun samenhang met eigenschappen der stof. Zesde lezing: Prof. Dr. C. H. Edelman, Klei. Zie Chem. Weekblad, pg. 622.
- 29 „ Twentsche Chem. Kring, Hengelo: Ir. W. J. C. de Kok, Het verband tusschen de constitutie van petroleumkoolwaterstoffen en de refractometrische dispersie. Zie Chem. Weekblad, pg. 773.
- 29 „ Cursus in Gezondheidstechniek, Technische Hogeschool (Delft): J. P. Bijl (arts), 3de lezing, Bespreking van eenige beroepsziekten. Algemeene maatregelen ter voorkoming van beroepsziekten. Zie Chem. Weekblad, pg. 683.
- 2 December Teyler's Stichting, Haarlem, sprekers: Dr. J. H. van der Hoop en Prof. Dr. A. D. Fokker. Zie Chem. Weekblad, pg. 747.
- 2 „ Nederlandsche Ver. voor Biochemie, Nederlandsche Ver. voor Physiologie en Pharmacologie, Stichting voor Biophysica te Utrecht: Symposium over bloedvorming. Zie Chem. Weekblad, pg. 762.

Onder de wapenen geroepen analysten.

Van de zijde van bepaalde overheidslaboratoria is een beroep gedaan op onze medewerking om tot een snelle opgave te komen van *gemobiliseerde analysten*. Wij zullen het daarom zeer op prijs stellen, indien hoofden van handelslaboratoria, fabriekslaboratoria, enz. ons zoo *spoedig mogelijk* de namen zouden willen opgeven en de *mobilisatie-adressen* van de in hun dienst zijnde, doch nu gemobiliseerde, analysten. Tevens ontvangen wij gaarne opgave, in welken tak van analyse zij bekwaam zijn.

De Secretaris der Ned. Chem. Ver.,
Willem Witsenplein 6, den Haag.

Nederlandsche Natuurkundige Vereeniging.

Algemeene vergadering op Zaterdag 25 November 1939, om 15 uur precies, te Amsterdam, in het laboratorium „Physica”, Plantage Muidersgracht 4.

Dag orde:

P. H. van Cittert, Coherentieproblemen.

F. K. du Pré: Paramagnetische relaxatie bij heliumtemperaturen.

Tusschen deze beide wetenschappelijke voordrachten zullen eenige *huishoudelijke* punten worden afgehandeld.

G. P. ITTMANN, 2e Secr.,
Eindhoven, Boschdijk 433.

Bond voor Materialenkennis.

(Kring voor verf, rubber, asphalt en andere plastische materialen).

Bijeenkomst op Woensdag 22 November 1939, om 7.30 uur in de gele zaal van het Jaarsbeursrestaurant te Utrecht.

Agenda: 1. Opening. 2. Dr. A. Greth, leider van het Ontwikkelingslaboratorium van Kurt Albert G.m.b.H. te Wiesbaden: „Moderne Lackrohstoffe”. 3. Discussie. 4. Rondvraag en sluiting.

Dr. R. HOUWINK, voorzitter,
Dr. J. HOEKSTRA, secretaris,
Fuutlaan 21, Eindhoven, tel. 7067.

Nederlandsche Vereeniging voor Biochemie.

Nederlandsche Vereeniging voor Physiologie en Pharmacologie. Stichting voor Biophysica.

Vergadering op Zaterdag 2 December te 10½ uur in het Organisch chemisch laboratorium, Croesestraat 79 te Utrecht.

Symposium over bloedvorming.

Prof. Dr. E. Starkenstein (Amsterdam), Schwermetalle und Blutbildung.

Dr. J. Groen (Amsterdam), De kliniek van de anaemieën door ijzerebrek.

Pauze: Gemeenschappelijke koffiemaaltijd.

Dr. G. A. Overbeek (Leiden), Experimenteele onderzoekingen over het anti-perniciosa-principe.

Dr. P. Formijne (Amsterdam), Klinische onderzoekingen over het anti-perniciosa-principe.

Dr. A. Querido (Amsterdam), Vitamines en hormonen en bloedvorming.

Het bestuur hoopt, dat vele leden zullen aanzitten aan den eenvoudigen maaltijd, die na afloop aan de sprekers zal worden aangeboden.

G. A. OVERBEEK,
S. E. DE JONGH,
J. G. VAN CITTERT—EYMERS, } Secretarissen.

Centrale Organisatie T. N. O.

Nijverheidsorganisatie T. N. O.

Ondergeteekende deelt mede, dat het Bureau der Organisatie T.N.O. sedert 15 November gevestigd is: van Alkemade laan 9, 's-Gravenhage (telefoon 776492).

De Secretaris,
A. DE MOOIJ A.Czn.

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

Bij de Staatsmijnen in Limburg kan worden geplaatst een academisch gevormde chemicus (T. H. of Nederl. Univ.). Bijzondere studie of ervaring van electrochemie strekt tot aanbeveling. Zie verder de adv. in No. 43.

* * *

B. en W. van Enschede roepen sollicitanten op naar de betrekking van tijdelijken scheikundige bij den Keuringsdienst van Waren in het keuringsgebied Enschede. Zie verder de adv. in No. 45.

Gevraagde betrekkingen ¹⁾.

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. 94. Dr. in de scheikunde te Amsterdam is bereid lessen te geven in schei- en natuurkunde bij het gymnasium en middelbaar onderwijs en met studenten te repeteeren: anorg., organ., physische en physiol. chemie.

No. 567. Chem. drs., 26 jaar, kolloid- en physicochemicus, bekend met Röntgenanalyse van kristallen, zoekt betrekking.

No. 568. Drs. in de scheikunde (physico-chem.), 34 jaar, zoekt werkkring. Ervaring: gastech., rubber, gaskatalyse, zoowel lab. als bedrijf en apparaten-constructie. Langdurig verblijf in het buitenland, goede talenkennis, op de hoogte met bedrijfsadministratie en octrooizaken.

No. 582. Dr. in de scheikunde, organicus, electrochemicus, met ervaring op het gebied van metaalonderzoek, zetmeel, rubber, plastische materialen en moderne methoden in de analyse, zoekt werkkring in de industrie.

***) Men raadplege ook steeds de advertenties.

¹⁾ Plaatsing gratis voor leden.

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

Men wordt verzocht dadelijk bericht te zenden, indien de plaatsing niet meer noodig is.

530.145 : 547.532

MODERNE QUANTENMECHANICA EN
HET BENZOLPROBLEEM

IV

door

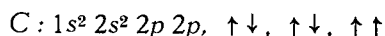
G. ELSSEN.

§ 6. De binding der koolstofatomen. b. De enkelvoudige binding.

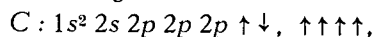
Wij hebben de vorige maal het vraagstuk in behandeling genomen van de verdeling der elektronencellen in het koolstofatoom *); thans zullen wij overgaan tot het hoofdonderwerp: de binding van koolstofatomen en wel vooreerst de enkelvoudige binding. Van de 2×6 elektronen van twee koolstofatomen, die in moleculaire binding geraken, brengen 2×4 deze binding zelf tot stand volgens het spinschema, welke wij in § 6a reeds hebben aangestipt en die wij hier opnieuw zullen weergeven.

Van deze zes elektronen met de configuratie $C: 1s^2 2s^2 2p^2$ bevinden er zich nl. twee in de eerste K -schaal als $1s$ -elektron (dus $1s^2$, hetwelk de quantengetallen n, l voorstelt met in den exponent het aantal elektronen in die cel, vgl. II en III), verder twee in de L_I -schaal als $2s$ -elektron ($2s^2$) en ten slotte twee in de L_{II} -schaal als $2p$ -elektron ($2p^2$). Deze volgorde is in de eerste plaats bepaald door het hoofdquantengetal n , welk getal den graad van arbeid aangeeft, die er verricht moet worden ten einde het desbetreffende elektron geheel uit het atoomverband los te maken (losscheurings- of ioniseeringsarbeid), $n = 1$ beteekent zodoende de stevigste binding. Het nevenquantengetal l verandert bij lichtemissie met het bedrag ± 1 en is, zooals wij vroeger ook besproken hebben, door den selectieregel beperkt tot deze eenheid. De vier valentie-elektronen van het koolstofatoom bevinden zich in den $2s$ - en $2p$ -toestand en zijn zodoende, quantenmechanisch beschouwd, niet alle vier in dezelfde energieschaal opgenomen, maar twee aan twee.

In den grondtoestand is het koolstofatoom dus, vanuit quantenmechanisch standpunt bezien, tweewaardig: van de vier elektronen in de L_I - en L_{II} -schaal bezitten twee $2s$ -elektronen als paar een anti-parallele spinimpuls, de beide andere $2p$ -elektronen zijn valentie-elektronen:



Deze tweewaardigheid komt in het kooloxyde $C = O$ tot uiting. Wil het koolstofatoom vierwaardig zijn, dan moet de antiparallele instelling der spinnen in een parallele overgaan:



hetgeen bijv. kan geschieden door overgang van één der beide s -elektronen in een p -elektron. Deze ont koppeling eischt een bepaald bedrag aan energie, nl. voor den overgang $1s^2 2s^2 2p 2p, {}^3P$ naar $1s^2 2s 2p 2p 2p, {}^5S$ een bedrag van ongeveer $1,5 \nu$ (het aantal valenties vermeerderd met één is de multipliciteit van den term). Evenwel is de juiste ligging van dit voor de vierwaardigheid van koolstof zoo belangrijke 5S -niveau niet bekend, ook 6 tot

7 volt boven het grondniveau ${}^3P = 0 \text{ cm}^{-1}$ wordt opgegeven. Thans zijn er drie elektronen in één $2p$ -cel met gelijke quantumgetallen en gelijke spinrichting, hetgeen volgens het principe van Pauli verboden is; zij verschillen echter in het magnetisch quantumgetal $m = +l \dots 0 \dots -l$. Wij zullen later bij de onttaarding der p -eigenfuncties dit geval uitvoerig bespreken.

Het energievervalschil tusschen deze valentie-elektronen is in vergelijking tot de twee vast gebonden $1s$ -elektronen onderling gering; het gevolg hiervan is, dat men den toestand als ontaard beschouwd. Beide soorten van $2s$ - en $2p$ -elektronen zijn in het koolstofatoom ongeveer even sterk gebonden; de vier elektronen worden daarom quantenmechanisch als gelijkwaardig aangezien. Deze ontaarde elektronen noemt men q -elektronen en de vierwaardigheid wordt uitgedrukt als q^4 -valentie, $\uparrow\uparrow\uparrow\uparrow$ van koolstof. De structuurformule van het atoom wordt op deze wijze $C: 1s^2, q^4$, met spintoestand: $\uparrow\downarrow, \uparrow\uparrow\uparrow\uparrow$ welke 4 gelijk gerichte spinnen bij binding gekompenseerd worden en dus antiparallele instelling vertoonen: $\uparrow\downarrow, \uparrow\downarrow; \uparrow\downarrow, \uparrow\downarrow, \uparrow\downarrow, \uparrow\downarrow$. Dit verschijnsel komt niet alleen bij koolstof voor, zoo bezit bijv. magnesium een q^2 -valentie.

Formeel is deze bindingstoestand het eenvoudigst te verklaren, of beter gezegd, voor te stellen, door uit te gaan van de volledig afgesloten neonschaal, die met halve dichtheid bezet is en zodoende een getalswaarde van 4 elektronen vertoont.

Dat deze energiewaarden kleine onderlinge verschillen vertoonen in vergelijking tot de twee binnenste $1s$ -elektronen, wordt duidelijk met de navolgende waarden voor den losscheuringsarbeid: 11.203; 24.260; 47.637; 64.169; 390.018 en 487.550 v.e. Het tweede energiebedrag geldt na volkomen losmaken van het eerste „buitenste” elektron. De vier eerste elektronen in het koolstofatoom eischen dus een energie van $11.203 + 24.260 + 47.637 + 64.169 = 147.269 \text{ v.e.}$ (1193811 cm^{-1} ; $1s^2, {}^1S_0$), per q -elektron zodoende „gemiddeld” 36.82 v.e.

De twee p -elektronen gezamenlijk vertoonen 35.463 v.e. losscheuringsarbeid (287474 cm^{-1} , $2s^2 {}^1S_0$), dus „per elektron” 17.732 v.e.; de twee $2s$ -elektronen: 111.81 v.e., per elektron „gemiddeld” 55.90 v.e.

Het bedrag aan ioniseeringsarbeid is hier uitgedrukt in de moderne eenheid van volt-elektron — de calorie wordt hier, ook voor de bindingsenergie, haast legendarisch! — welke eenheid volgt uit de formule van Einstein voor het elementaire quantum: $h\nu = h\nu'c = \Delta E$ ($h = \text{constante van Planck}$, $\nu = \text{frequentie}$, $\nu' = \text{golfgetal}$; $c = \text{lichtsnelheid}$). In het absolute elektro-magnetische systeem uitgedrukt wordt dit: $2.9986 \cdot 10^{10} \cdot 6.554 \cdot 10^{-27} / 1.591 \cdot 10^{-20} \times \nu' = 1.2353 \cdot 10^4 \cdot \nu'$. Eén volt-elektron wordt uitgedrukt door de kinetische energie, welke het elektron met elementaire lading e_0 per volt potentiaal-verval opneemt volgens de formule $\Delta E = e_0 \cdot \Delta P$. Deze kinetische energie wordt: $\Delta E = 1.235 \cdot 10^{-4}$. (1 volt = 10^8 e.m. eenh.). Eén volt-elektron is dus omgekeerd ongeveer 8097 cm^{-1} of afgerond 8100 cm^{-1} . De gebruikte factoren zijn niet volkomen onveranderlijk in de literatuur opgegeven (hierboven 8106.36 cm^{-1} per v.e. en $\Delta E = 1.2336 \cdot 10^{-4}$), thans wordt ook wel 8074 cm^{-1} (Eucken) aangenomen.

Bij het verder uitstippelen van de algemeene richt-

*) G. Elsen, Chem. Weekblad 30, 310, 322 (1933); 33, 679 (1936). (In het vervolg met I, II en III aangegeven).

lijnen, waarop de nieuwe atoomtheorie steunt, hebben wij gewezen op het overeenkomstig schema van energiewaarden van het atoom en van het atoom in moleculaire binding. Deze overeenstemming geldt echter met een zekere restrictie en het is over dit onderwerp, waarop wij dieper wenschen in te gaan. In het molekuul — voorloopig beschouwen we slechts molekulen met twee centra — zijn er nl. drie factoren in de energie, die in de spektra tot uiting komen:

- 1e. de invloed van de rotatie der atomen,
- 2e. van de trillingen van het atoom in het molekuul en voorts
- 3e. van de elektronenbeweging.

Nu is het bedrag van den invloed van de krachten der rotatie gering in vergelijking met die der trilling: zij komen beide tot uiting in het ultrarode en het Raman-spektrum. Verder is die der trilling weder klein in vergelijking met de elektrische krachten, die in de elektronenbeweging overheerschen. Ten eindé een molekuultoestand dus te karakteriseeren, is het in de eerste plaats noodzakelijk den toestand van de elektronen-energie en van hun verschillen vast te leggen. Dit is van groote praktische beteekenis in de analyse der bandenspektra. Wij hebben reeds de vorige maal (pag. 687) gewezen op het feit, dat de molekuulspektra door het zeer groot aantal voorkomende lijnen lastig toegankelijk zijn voor een logische analyse, zoodat een afgerond systeem slechts met veel moeite verkregen kan worden. Het was Mulliken in de eerste plaats, die veel bijgedragen heeft tot den uitbouw van deze moderne vektortheorie in het formalisme der bandenspektra.

Ter bestudeering van ad. 3 denken wij ons nu eerst de beide atomen op één as (de kernverbindings-as of centra-as) tot één enkele vereenigd en brengen hierna de beide kernen op steeds grooteren afstand van elkaar. Hierbij blijkt, dat het behouden van de bolsymmetrische gedaante der kernen doorslaggevend is voor de formuleeringen. Wij moeten dus den invloed nagaan, welke een elektron ondervindt van de twee kernen op zekeren afstand van elkaar, welk probleem bijv. door Lennard-Jones is berekend. Wij passen dan de algemeene vergelijking van Schrödinger toe:

$$\Delta\psi + \frac{8\pi^2 m}{h^2} \left\{ E + \frac{ze^2}{r_1} + \frac{ze^2}{r_2} + \Omega(R) \right\} \psi = 0$$

Hierin stelt R den afstand der beide kernen voor en $\Omega(R)$ het potentiaalveld der krachten, welke alleen afhankelijk zijn van den kernafstand $A_1 A_2 = R$. Volledigheidshalve wijzen wij hier op de figuur, welke hij gebruikt bij de afleiding van deze elektronenfunkties voor eenige moleculaire energietrappen⁴⁸⁾.

De benaderde moleculaire eigenfunkties worden met de quantumgetallen n , l en m :

$$\begin{aligned} \Psi'_{n,l,m} &= (\Psi_{n,l,m} - \chi_{n,l,m}) / \sqrt{2(1 - S_{n,l,m})} \\ \Psi''_{n,l,m} &= (\Psi_{n,l,m} + \chi_{n,l,m}) / \sqrt{2(1 + S_{n,l,m})} \end{aligned} \quad \dots (8)$$

waarin S de wisselwerkings-integraal is, geïntegreerd over de geheele ruimte:

$$S_{n,l,m} = \int \Psi_{n,l,m} \chi_{n,l,m} dv$$

$\Psi_{n,l,m}$ zijn funkties van de koördinaten r_1 en θ_1 (af-

stand en hoek met kernas van elektron tot eerste kern); $\chi_{n,l,m}$ van r_2 en θ_2 (id. tot tweede kern). Voor kleinere waarden van R (de afstand op de kernas) moeten andere methoden gebruikt worden; bovenstaande formuleeringen gelden zoodoende slechts voor grootere waarden. Deze vergelijkingen hebben wij eveneens in II, p. 323 weergegeven voor symmetrische en antisymmetrische binding.

De karakteriseering van de eigenschappen van het atoom in binding kan bij de nadering der kernen niet meer door de quantumgetallen n en l geschieden: er treedt dan een praecessie op van den „baanimpulsvektor“ l om de kernverbindingslijn. Met het toegevoegde moleculaire quantumgetal $\lambda = 0, 1, 2, 3, \dots$ ontstaan door het elektrisch veld der kern-elektronen van het andere atoom, kan men nu den molekulair energietoestand met de overgangsmogelijkheden in het algemeen karakteriseeren, zoodat het quantumgetal l dit bij het atoom aangeeft. Deze degradatie van eigenschappen, of beter quantiseering, wordt uitgedrukt — wij hebben vroeger (III, p. 687) terloops hierop gewezen — door projectie van l op de moleculaire as.

Genoemde componenten van de afzonderlijke elektronen der beide centra in de richting van de hoofd-as bedragen dus $\pm \lambda_1; \pm \lambda_2; \dots$ etc.

Verwijzende naar III (p. 684) leggen wij den nadruk op het feit, dat de totale, resulterende „baan“impulsvektor

$$L = \sum l_i$$

afhankelijk wordt van het aantal valentie-elektronen (bij Na bijv. loopt het totale aantal elektronen i van 1 tot 11, bij Hg van 1 tot 80). Compenseeren de elektronen van den kern elkaar nu alle — is er dus geen resulterend effect — dan is:

$$L = \sum l_i = \sum l_{val}$$

in bedrag gelijk aan de resulterende l der valentie-elektronen afzonderlijk.

Op gelijke wijze wordt het quantengetal λ voor de totale resultante:

$$\Lambda = \sum \lambda_i$$

Terwijl de elektronen-configuraties afzonderlijk worden weergegeven door l voor atomen, λ voor atomen in moleculaire binding:

$$\begin{aligned} l &= 0, 1, 2, 3, \dots s, p, d, f, g, \dots \\ \lambda &= 0, 1, 2, 3, \dots \sigma, \pi, \delta, \psi, \gamma, \text{ etc.} \end{aligned}$$

(deze letters zijn de oude benaming der termen: s = sharp, p = principal, d = diffuse, f = fundamental en verder g enz.), veranderen de resulterende quantumgetallen L voor atomen en Λ voor atomen in binding, in:

$$\begin{aligned} L &= 0, 1, 2, 3, 4, 5: S, P, D, F, G, H \\ \Lambda &= 0, 1, 2, 3, 4, 5: \Sigma, \Pi, \Delta, \Phi, \Gamma, H \text{ etc.} \end{aligned}$$

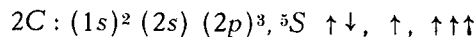
Op deze wijze kunnen wij dus snel en éénduidig, zoodat wij ook in III aangaven, den toestand van een molekuul karakteriseeren.

De bindingsmogelijkheden zelf zijn nu afhankelijk van de energiewaarden van de aan de binding deelnemende elektronen. We onderscheiden al naar gelang de splitsing van de kern ook hier twee termsymbolen voor het molekuul. In het eerste geval — bij het grootendeels behouden van de bolsymmetrie van de gezamenlijke kernen — bewaren de afzonderlijke elektronen hun quantengetallen n en l . Hiervan geeft het hoofdquantumgetal n aan, zoodat wij in I en

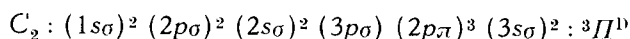
⁴⁸⁾ J. A. Lennard, The electronic structure of diatomic molecules, Trans. Faraday Soc. 25, 673 (1929).

II hebben beschreven, hoeveel arbeid er verricht moet worden om het elektron geheel uit het atoom los te maken — $n = 1$ is bijv. de stevigste binding — terwijl het het nevenquantumgetal l is, hetwelk bij licht-emissie met het bedrag ± 1 verandert (*selektie-regel*). Worden er sferische koördinaten ingevoerd, dan bedraagt $l = n_\theta + n_\varphi$; bij elliptische koördinaten (als in H^+) $n_\eta + n_\varphi$.

Door het elektrisch veld van de kern-elektronen treedt een quantiseering op, welke het moleculaire quantumgetal λ doet ontstaan, gedefinieerd door de eerder genoemde praecessie van l om de kernverbindingslijn. Deze λ komt overeen met het quantumgetal m_l der elektronen in een sterk magnetisch veld; het is de projectie van l op de as. Het resulterende „baanhoekmoment” om de moleculaire as heet Λ (onder „baan” verstaat men de vroeger als *cirkelvormige* omloopsbaan van het elektron gequantiseerde energietrap), die of als $\Sigma\lambda$ als som der λ 's verschijnt, indien er afzonderlijke λ 's bestaan, of als projectie van L , de resultante der l 's, indien deze bestaat (vgl. tabel IX). S , de resultante der spinvectoren der elektronen (dus niet de S als sharp der termen S, P, D) wordt in het molekuul door quantiseering X , evenals Λ als projectie van S op de kern-as gedefinieerd. J , de resultante van L en S , verandert in het molekuul in Ω , die of de resultante is van Λ en X , of de projectie van $J (= L + S)^*$, indien deze bestaat. In de toestandbenaming plaatst men het hoofdquantumgetal n



die 1.6 volt hooger ligt, voor den molekulairen toestand in:



een energietrap, welke 2.39 volt hooger ligt met de quantengetallen $l = 2, \lambda = 1, s = 1$ en nu de mogelijke quantensprong $(3s\sigma) \rightarrow (3p\sigma)$ (der z.g. „Swan”-banden) vertoont. (Het getal boven vóór het grondniveau geeft de multipliciteit van den term aan: 3P is dus een tripletterm, het getal rechts onderaan is de resulterende spinvektor $S = \Sigma s$ en is dus hier gelijk aan 0, P en D geeft aan, dat de moleculaire term is afgeleid van den 3P en 1D term in het atoom wat betreft de quantengetallen).

In het gewone geval stelt een bindingsmogelijkheid tusschen atomen het feit voorop, dat de eigenschappen der uitwendige elektronen van de schaal in de onderscheidene atomen gelijkelijk ontvaard zijn. De vergelijking van Schrödinger nu is bij vrije atomen bolsymmetrisch om de kern — op welke wijze we toch van een s -, p - en d -toestand kunnen spreken, hebben wij in III, p. 686 met een voorbeeld voor waterstof aangeduid — bij tweeatomige molekulen echter is de vergelijking cylinder-symmetrisch geworden ten opzichte van de kernverbindingsas.

Twee atomen met één of twee s -elektronen bezitten in binding twee of vier elektronen-toestanden, waarvan de benaderde molekule-eigenfuncties: $\psi_a + \lambda\psi_b$ en $\psi_a - \mu\psi_b$ zijn met ψ_a en ψ_b als eigenfuncties

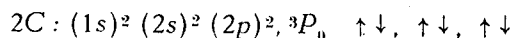
Tabel IX.

Quantumgetal	Electronencellen									
n	1	2			3					
Schaal	K	L _I	L _{II}		M _I	M _{II}		M _{III}		
l	0	0	1		0	1		2		
Benaming in atoom	(1s) ²	(2s) ²	(2p) ⁶		(3s) ²	(3p) ⁶		(3d) ¹⁰		
λ	0	0	0	1	0	0	1	0	1	2
Benaming in molecuul	(1s σ) ²	(2s σ) ²	(2p σ) ²	(2p π) ⁴	(3s σ) ²	(3p σ) ²	(3p π) ⁴	(3d σ) ²	(3d π) ⁴	(3d δ) ⁴

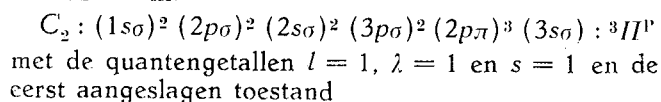
weer vóór l , hierachter staat λ , dus: $(n l \lambda)$; achter de haakjes wordt als exponent het aantal elektronen in de cel aangegeven. De opbouw van het systeem van *afgesloten* cellen is nu in tabel IX weergegeven.

We leggen den nadruk op het feit, dat deze haakjes soms worden weggelaten: $1s\sigma^2$ i.p.v. $(1s\sigma)^2$ wordt geschreven en dat, indien geen vergissing mogelijk is (of in het geval, dat n onbekend is), men kortheidshalve schrijft σ^2, π^2 ; of $\sigma^2\pi^4$.

Op deze wijze verandert nu de configuratie van den grondtoestand van het koolstofatoom met den spintoestand:



voor het koolstofmolekuul C_2 — met twee centra op één as — in:



*) Vgl. III, fig. 1, pag. 681.

van de *gescheiden* atomen en λ en μ positieve getallen van de grootte van 1. (Of ook: $\alpha\psi_a + \beta\psi_b$ en $\alpha\psi_a - \beta\psi_b$ met α en β als normerings-factoren uit de theorie der matrices afgeleid).

$\psi_a + \psi_b$ vertoont een diepere energie; stel, in het geval van één s -elektron per atoom treedt er nu binding op: beide elektronen kunnen in dezen toestand opgenomen worden als een elektronenpaar, waarin de ontarding in de eigenfunctie opgeheven wordt door de antiparallele instelling der spinimpulsen, die in elkaar verzadigd zijn. Het door Heisenberg hier ingevoerde principe van Pauli eischt nl. bij de symmetrische oplossing een compensatie der spinnen, waardoor de totale funktie antisymmetrisch blijft: anders waren er twee elektronen in één atoom met identieke quantumgetallen, hetgeen volgens Pauli juist verboden is. (Zooals bekend worden de vier vrijheidsgraden van het elektron door vier quantumgetallen n, l, m en s bepaald, — elektronen met gelijke n en l worden *aequivalent* genoemd —

de instelling der spinnen bepaalt dus één dezer quantumgetallen, namelijk: s).

Het derde en vierde elektron kan omgekeerd slechts in den anti-bindenden toestand $\psi_a - \mu\psi_b$ binnentreden, hetgeen energietoever eischt, omdat de elektronen in een hooger groep gebracht moeten worden (p -toestand). Als elektronenpaar oefenen zij dus door hun repulsief karakter een los-makenden invloed uit op de binding: dergelijke elektronen noemt men in het Duitsch „lockerende Elektronen”, in het Engelsch „loosening electrons”. Een $s^2 - s^2$ -binding of $s^2 = s^2$ -binding is zoodoende tusschen de atomen a en b niet mogelijk: het He_2 met atoomgewicht 8 is in den grondtoestand niet bestaanbaar (vgl. III, p. 681 e.v.), evenmin in tegenstelling hiermede het H met atoomgewicht 1.

In figuur 5 is voor het waterstofmolekuul de symmetrische en antisymmetrische toestand van de $s - s$ -binding aangegeven, de eerste kromme stelt de

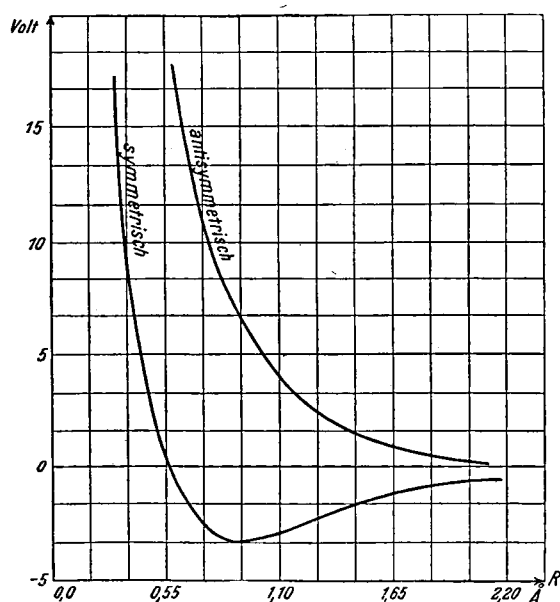


Fig. 4. Symmetrische en antisymmetrische binding in H_2^* .

eigenwaarde E' voor, opgelost uit de antisymmetrische eigenfunctie $\alpha\psi_a - \beta\psi_b$ en is een bindingstoestand van sterk repulsief karakter, de tweede is de eigenwaarde E'' uit de symmetrische eigenfunctie $\alpha\psi_a + \beta\psi_b$ en is van chemisch zeer actief karakter. In het minimum, welke bij $3a_0/2$ ligt (a_0 is de straal van den eersten Bohr'schen cirkelbaan = 0.52 Å) is er evenwicht tusschen aantrekking en afstooting en zoodoende bestaat bij dezen kernafstand homoöpolaire binding. Dit is het gewone verloop der potentiaalkrommen, de energie $E_{\min}$ is de *bindingsenergie*, de energie noodzakelijk voor een volkomen dissociatie der gebonden atomen. De antisymmetrische toestand, waarin bij alle kernafstanden afstooting optreedt, is niet in waterstof gerealiseerd, daarentegen wel, zooals hierboven ook is aangehaald, bijv. bij het helium.

Bij twee willekeurige atomen a en b met resp. p - en s -elektronen is de toestand meer ingewikkeld, omdat er drie eigenfuncties zijn, die den p -toestand beschrijven, n.l. met den draai-impuls 0, ± 1 om een as: $xf(r)$, $yf(r)$ en $zf(r)$. Wij komen op de oorzaak hiervan straks terug. De geschiktste eigenfunctie

voor binding is nu die met den impuls 0, waarbij de ladingsdichtheid bijv. om de x -as is samengedrongen en er zoodoende een „Überlappung” tot stand gebracht kan worden met het andere atoom in de x -richting op een bepaalden afstand R . De andere eigenfuncties vertoonen dan een ladingsdichtheid op een ring geconcentreerd en zijn dus tot dit doel niet geschikt: men moet in dit geval, ten einde een binding tot stand te brengen, de draai-impuls 0 naar de y - en resp. z -richting verleggen. Noemen we ψ_a de eigenfunctie met haar knooppvlak loodrecht op de kernverbindingssas met draai-impuls 0 en γ de beide andere p -eigenfuncties van het atoom a , die we niet behoeven te onderscheiden, zij tenslotte ψ_b de s -functie van het andere atoom b , dan vertoont het molekuul in binding de benaderde eigenfuncties $\psi_a + \lambda\psi_b$, γ en $\psi_a - \mu\psi_b$. Hierbij is van belang, dat γ geen bijdrage levert; binding treedt ook hier op, wanneer beide elektronen in $\psi_a + \lambda\psi_b$, den diepsten toestand, komen; met $\psi_a - \mu\psi_b$ is er weder een repulseerende, dus losmakende invloed op de binding.

Wij moeten thans het verschil in karakter van de σ -, π -, δ - etc.-binding bespreken. Dit volgt op logische wijze uit de vergelijking van Schrödinger en wel uit de oplossingen in spherische coördinaten. In wezen zijn n.l. de eigenfuncties van de vergelijking, zooals wij hierboven in 't kort weergaven, niet zoo eenvoudig. Vat men één elektron met twee kernen met lading Z (dus met Z protonen) in 't oog, dan wordt

n.l. met invoering van V (of $E_{\text{pot}} = -e^2 \left(\frac{Z_1}{r_1} + \frac{Z_2}{r_2} \right)$

voor de potentieele energie, in de algemeene vergelijking:

$$\frac{h^2}{8\pi^2 m} \Delta \psi + \left(E + \frac{Z_1 e^2}{r_1} + \frac{Z_2 e^2}{r_2} \right) \psi = 0 \quad (10)$$

We voeren nu bij deze cilindrische symmetrie de cylindercoördinaten:

$$x = r \cos \varphi; \quad y = r \sin \varphi \quad \text{en} \quad z = z \quad (10_1)$$

in en drukken de operator van Laplace Δ thans in kromlijnige coördinaten uit. (Bij de één-atomige vergelijking worden de bolsymmetrische ruimtelijke poolcoördinaten van de gedaante: $x = r \sin \vartheta \cos \varphi$, $y = r \sin \vartheta \sin \varphi$ en $z = r \cos \vartheta$ ingevoerd met $V = Ze^2/r$). We zullen op deze berekening zelf niet ingaan, daar dit geheel op het steile pad der hoogere wiskunde ligt. Den belangstellenden lezer verwijzen we hiertoe bijv. naar het nieuw verschenen leerboek van Eucken⁴⁹⁾.

De oplossingen zelf zijn echter ook voor ons chemici van het grootste belang, daar zij ons uitsluitel geeven over het karakter en verschil in karakter van de σ - en π -binding. In hun algemeene gedaante kunnen n.l. de ψ -functies gegoten worden in een produkt van twee deelen:

$$\psi = R_{nl} Y_{lm} \quad (11)$$

waarvan het eerste deel den straal der poolcoördinaten bevat, het tweede deel alleen de richtingen φ (en ϑ), dus de sferische coördinaten, die zoodoende een functie op een eenheidsbol voorstellen. Het zijn nu deze *bolfuncties*, welker oplossingen nu

^{*}) Ontleend aan E. Robinowitsch en E. Thilo, Periodisches System (1930), p. 285.

⁴⁹⁾ A. Eucken, Lehrb. der chem. Physik, 2. Aufl. Bnd. 1, § 96, p. 379 e.v. A. March, Grundl. der Quantenm. (1931) p. 98—101; A. Sommerfeld, Atombau und Spektrallinien, Wellenm. Erg. Bnd. (1929), p. 9—14.

het belangrijke moleculaire quantumgetal λ bevat: Y_{λ}^m .

De algemeene oplossing kan in den vorm

$$\psi = e^{-i\lambda\varphi}$$

gebracht worden, reëel genomen zijn de oplossingen dus van de gedaante:

$$\psi = \frac{\cos(\lambda\varphi)}{\sin(\lambda\varphi)} \dots (11a)$$

waarin λ de draai-impuls om de kernverbindingssas van den rotator blijkt te zijn met $h/2\pi$ als eenheid en λ het daarbij behoorend quantumgetal (met h dus als de bekende konstante van Planck, met de waarde $6.55 \cdot 10^{-27}$). Slechts de componenten van den draai-impuls in de richting van de verbindingssas heeft een vaste waarde, de totale draai-impuls daarentegen niet.

De oplossingen van de vergelijking van Schrödinger bezitten in deze twee-atomige molekulen dus de cirkelfuncties $\cos(\lambda\varphi)$ en $\sin(\lambda\varphi)$, resp. $e^{-i\lambda\varphi}$. Al naarmate het quantengetal $\lambda = 0, 1, 2 \dots$ is, spreekt men over een σ -binding, wanneer de moleculaire eigenfunctie: $\alpha\psi_a + \beta\psi_b$ niet van φ afhankelijk is, van een π -binding bij $e^{\pm i\varphi}$, van een δ -binding bij $e^{\pm i2\varphi}$, etc.

Terwijl nu in atomen met elk één s -elektron bij de s - s -binding alleen een σ -binding mogelijk is, daar de eigenfuncties der atomen van φ onafhankelijk zijn, omdat $\lambda = 0$ is, en bij p -elektronen met $\lambda = 0$ eveneens alleen een σ -binding kan optreden, moeten wij den toestand hier evenwel bij $\lambda = 1$ nader bezien. Er ontstaat nl. een *drievoudige ontaarding in den p -toestand* [in de bolfunctie Y_{λ}^m , en wel omdat $m = 0, \pm 1$ is, daar het gelijk is aan $-\lambda, \dots 0, \dots +\lambda$].

Op deze wijze wordt in: $\psi_p = Y_{\lambda}^m \cdot Rf(r)$:

$$Y_1^0 = \cos \vartheta = z/r$$

$$Y_1^{+1} = \sin \vartheta \cos \varphi = x/r$$

$$Y_1^{-1} = \sin \vartheta \sin \varphi = y/r^*$$

en zodoende de p -eigenfuncties in rechthoekige coördinaten uitgedrukt als p_x, p_y en p_z :

$$x f(r) \equiv \xi, \quad y f(r) \equiv \eta, \quad z f(r) \equiv \zeta,$$

waarbij we de notatie van Eucken volgen.

Bij konstanten afstand r neemt dus de functie een maximumwaarde aan telkenmale in één der drie richtingen x, y en z , omdat dan resp. $y = x = 0$; $x = z = 0$ en $x = y = 0$ wordt.

Schematisch in de quantumgetallen n, l, m en s uitgedrukt, wordt de configuratie van het C-atoom zodoende:

$$n = 1, \quad l = 0, m = 0, \quad s = 1/2, \quad (1s)$$

$$s = 1/2, \quad (1s)$$

$$n = 2, \quad l = 0, m = 0, \quad s = 1/2, \quad (2s)$$

$$n = 2, \quad l = 1, m = -1, \quad s = 1/2, \quad (2p)$$

$$m = 0, \quad s = 1/2, \quad (2p)$$

$$m = +1, \quad s = 1/2, \quad (2p)$$

met drie elektronen met gelijke quantumgetallen n, l, s in de $2p$ -cel.

*) Dit is n.l. de oplossing van de bolfunctie met $\lambda = 1$, vol. bijv. A. E. Eucken, l.c., p. 158. De meer chemisch aangelegde lezer neme vanzelfsprekend alleen r, x, y en z als $f(\vartheta, \varphi)$ aan en laat de bolfunctie Y geheel weg.

Nadert het atoom a met zijn drie p -eigenfuncties nu een atoom b met bijv. één s -elektron (waterstof), dan krijgen de uitwisselings-integralen, indien de storingspotentiaal met ΔE_p wordt aangegeven, de gedaante:

$$\int \xi_a \Delta E_p \psi_b^* dv, \quad \int \eta_a \Delta E_p \psi_b^* dv \quad \text{en} \quad \int \zeta_a \Delta E_p \psi_b^* dv.$$

$\int \psi \psi^* dv$ is nl. de waarschijnlijkheid, het elektron in het ruimte-element dv aan te treffen.

Uitsluitend de laatste integraal heeft bij zijn integratie van *eindige waarde*, daar $\Delta E_p, \xi_b$ en ψ_b onafhankelijk zijn van φ . Daarentegen zijn ξ_a en η_a hiervan wel afhankelijk, nl. in $\cos \varphi$ en $\sin \varphi$, evenwel worden deze waarden bij integratie van 0 tot 2π gelijk aan 0.

Deze laatste p -eigenfunctie ζ_a vormt nu, zooals men dit uitdrukt, een *binding* met de s -eigenfunctie van atoom b en wel, daar de moleculaire eigenfunctie nu van φ onafhankelijk is, een σ -binding. In hun maximumwaarden zijn de p -bindingen sterker dan de s -bindingen onderling.

Volgens het bovenstaande zijn nu, indien in het atoom méér dan één p -elektron aanwezig is, *slechts drie σ -bindingen in de ruimte mogelijk*. Bij volkomen vrije instelling in het platte vlak bedragen de hoeken onderling 120° , in de ruimte uiteraard primair 90° en niet meer of minder, en vallende langs de x -, y - en z -as zelf. De hoeken zijn dus in dit geval de hoeken der bindingsrichtingen, dus de *valentie-hoeken*. In de praktijk treden echter onderlinge elektrostatistische beïnvloedingen op van substituenten. Hierdoor verschijnt bijv. het stikstofatoom aan den top van een pyramide $N \equiv$ met p^3-p^3 -binding voor alle 6 p -elektronen, met hoeken *groofter* dan 90° . Evenzoo komt het zuurstofatoom met p^4-p^4 -binding met een valentiehoek van 100 tot 110 graden tevoorschijn.

De atomen met werkzame p -elektronen vertoonen zodoende in het algemeen valentie-hoeken, welke in de ruimte weinig van 90° afwijken, en in het platte vlak weinig van 120° . *In één richting kan echter slechts één σ -binding aanwezig zijn; het gevolg hiervan is, dat bij een *dubbelbinding* noodzakelijkerwijs één binding in een hooger toestand moet komen, in de eerste plaats dus een π -binding moet zijn.* Dat heeft tengevolge, dat op deze wijze bijv. de drievoudige stikstofbinding in het molekuul N_2 zelf een $\sigma\pi\pi$ -binding wordt en de tweevoudige in het zuurstofmolekuul O_2 een $\sigma\pi$ -binding moet zijn.

Zeer beknoot kunnen wij nu de verandering van de $1s$ -, $2s$ - en $2p$ -atoomcellen bij moleculaire binding in het schema in fig. 5 aangeven.

Nu wij in het kort naar aanleiding van tabel IX de σ - en π -binding hebben besproken in aansluiting met de oplossingen van de vergelijking van Schrödinger voor p -eigenfuncties (de s -eigenfuncties hebben een bolsymmetrische gedaante), zullen wij thans overgaan tot de theorie der *gerichte valenties* van Pauling en wel speciaal voor het koolstofatoom. Met het aangeven van den energietoestand der verschillende soorten elektronen in binding is nl. nog niet de valentie-toestand zelf beschreven. Van aanmerkelijk belang voor de *enkelevoudige* binding van het koolstofatoom van Van 't Hoff en Le Bel is de tetraëderhoek van

109°28'. Is deze valentie-richting nu consequent op dezelfde wijze af te leiden uit het formalisme der

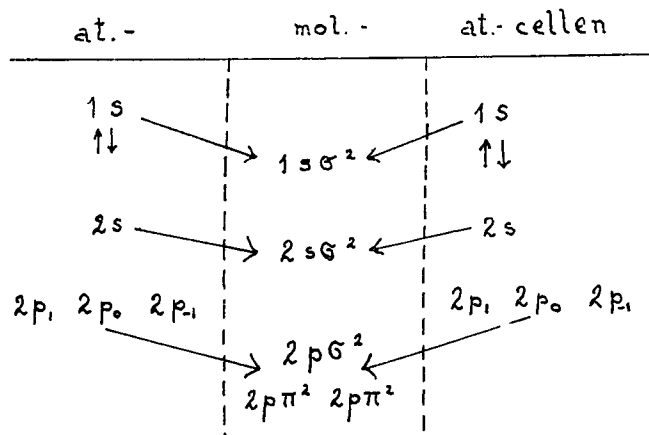


Fig. 5. Moleculaire elektronencellen.

moderne quantenmechanika, waar deze immers vooropstelt, dat wij niet mogen en kunnen spreken van de plaats der elektronen?

Inderdaad is dit het geval, echter moet de kwestie in zooverre anders gesteld worden, dat men vraagt naar die soort oplossingen der *s*- en *p*-eigenfunkties, welke waarden tot de sterkste binding aanleiding geven, dus tot de binding met de grootste negatieve storings-energie. Dergelijke eigenfunkties zijn door Linus Pauling⁵⁰⁾ berekend en hierop wenschen wij dieper in te gaan. Aangezien de afleiding in zooverre lastig is, dat de kennis wordt vereischt van de leer der matrices, zullen wij slechts den algemeenen gang weergeven en dit zoo duidelijk mogelijk trachten te doen. Zooals bekend is, worden de vier bindingen gevormd door de vier elektronen-eigenfunkties *s*, *p_x*, *p_y*, *p_z*, waarvan de drie laatste de ontaarde *p*-eigenfunctie is, welke ontaarding door de orde van de bolfunctie is bepaald. De algemeene formule voor de bindings-eigenfunctie ψ_{nl} voor de quantengetallen *l* = 0 en *l* = 1 zijn:

$$\begin{aligned}\psi_{n,0}(r, \vartheta, \varphi) &= R_{n,0}(r) \cdot s(\vartheta, \varphi) \quad (12) \\ \psi_{n,1}(r, \vartheta, \varphi) &= R_{n,1}(r) \cdot \begin{matrix} p_x(\vartheta, \varphi) \\ p_y(\vartheta, \varphi) \\ p_z(\vartheta, \varphi) \end{matrix}\end{aligned}$$

Wat de bindingsformatie betreft, mogen wij veronderstellen, dat $R_{n,0}(r)$ en $R_{n,1}(r)$, dus het radiale deel, (waarin de straal *r* der poolcoördinaten is ondergebracht) onderling geheel gelijk zijn, zoodat het probleem, ten einde de bindings-eigenfunkties te bepalen, beperkt blijft tot het tweede deel van het produkt welke de eigenfunctie vormt, dus tot de sferische coördinaten (in de bolfuncties).

We bepalen nu de vier mogelijke eigenfunkties der bindingen als de som der afzonderlijke *s*- en *p*-eigenfunkties uit de algemeene formuleringen:

$$\begin{aligned}\psi_1 &= a_1s + b_1p_x + c_1p_y + d_1p_z \\ \psi_2 &= a_2s + b_2p_x + c_2p_y + d_2p_z \\ \psi_3 &= a_3s + b_3p_x + c_3p_y + d_3p_z \\ \psi_4 &= a_4s + b_4p_x + c_4p_y + d_4p_z\end{aligned} \quad (12)$$

De coëfficiënten *a*, etc. moeten nu alle berekend worden.

[Meer streng wiskundig uitgedrukt: de bindings-eigenfunkties van de nulde orde zullen die genormeerde en orthogonale lineaire aggregaten zijn van de *s*- en *p*-eigenfunkties, die de sterkste bindingsfunctie opleveren. Zij moeten voldoen aan de normerings-voorwaarde (welke inhoudt, dat de waarschijnlijkheid het electron in het ruimte-element *dv* aan te treffen gelijk aan 1 is) en de orthogonaliteits-voorwaarde, welke beiden resp. luiden:

$$\begin{aligned}\int \psi_i^2 dv &= 1, \text{ of: } a_i^2 + b_i^2 + c_i^2 + d_i^2 = 1, i = 1, 2, 3, 4 \\ \text{en } \int \psi_i \psi_k dv &= 0, \text{ of: } a_i a_k + b_i b_k + c_i c_k + d_i d_k = 0, \\ &\quad i, k = 1, 2, 3, 4; i \neq k.\end{aligned}$$

De stevigste bindings-eigenfunctie zal die zijn met de grootste waarde in de bindingsrichting, welke richting voor de eerste binding langs een willekeurige as gekozen kan worden, bijv. langs de *x*-as. Men vindt voor deze waarde:

$$\psi_1 = \frac{1}{2}s + \frac{\sqrt{3}}{2}p_x$$

waarbij de maximumwaarde 2 bedraagt. Wordt nu een tweede binding ingevoerd in het *x*-*z* vlak, dan vindt hij voor de nieuwe geschiktste eigenfunctie:

$$\psi_2 = \frac{1}{2}s - \frac{1}{2\sqrt{3}}p_x + \frac{\sqrt{2}}{\sqrt{3}}p_z$$

Deze vertoont haar maximumwaarde van 2 bij een hoek $\Theta = 109^\circ 28'$ met de eerste binding. De derde en vierde ingevoerde binding bezitten de navolgende waarden der *s*- en *p*-eigenfunkties:

$$\begin{aligned}\psi_3 &= \frac{1}{2}s - \frac{1}{2\sqrt{3}}p_x + \frac{1}{\sqrt{2}}p_y - \frac{1}{\sqrt{6}}p_z \\ \psi_4 &= \frac{1}{2}s - \frac{1}{2\sqrt{3}}p_x - \frac{1}{\sqrt{2}}p_y - \frac{1}{\sqrt{6}}p_z\end{aligned} \quad (13)$$

Bij de twee hoeken $A = 109^\circ 28'$ bezitten beiden eveneens een maximumwaarde van 2, zoodat de tetraëdrische ordening van de drie toegevoegde bindingen de éénige oplossing is voor den stevigsten bindingstoestand.

De z.g. *q*-valenties van het koolstofatoom zijn dus, wat betreft de energiewaarden, volkomen gelijk, wat betreft de eigenfunkties, die den toestand en de plaats beschrijven, echter ongelijk.

Dat dit resultaat uit theoretische overwegingen belangrijk is, is vanzelfsprekend: het aloude model van het koolstofatoom van Van't Hoff en Le Bel verkrijgt nu, dank zij de moderne quantenmechanika, het formeele fundament welke zij behoeft: het vraagstuk van de gelijkwaardigheid der koolstof-valenties, waaraan de quantenmechanika ons eerst deed twifelen omdat wij op het vraagstuk van de al of niet gelijkwaardigheid der *s*- en *p*-elektronen strandden, is hiermede teruggebracht tot een strijdvraag, welke de huidige atoomtheorie exakt vermag op te lossen.

Deze consequenties zijn niet gering te achten: de gelijkwaardigheid der koolstofbindingen volgt dan niet uit het feit, dat wij slechts op twee wijzen in de ruimte 4 gelijkwaardige valenties kunnen uitstippelen (nl. 1e in een plat vlak met 4 hoeken van 90° en verder 2e vanuit het zwaartepunt van een tetraëder met hoeken van 109°28'1/4' naar de vier hoekpunten

⁵⁰⁾ L. Pauling, J. Am. Chem. Soc. 53, 1378 (1931). Vgl. ook J. A. Slater, Phys. Rev. 73, 487 (1931) e.v.

heen), maar uit de vraag, op welke rationeele wijze de stevigste bindingsfunctie uit de elektronenfunkties wordt verkregen.

Zoo hebben wij dus deze uiterst belangrijke gevolgtrekking toe te voegen aan de reeds verkregen logische afleiding van de homoöpolaire binding in de strenge formuleeringen van de eigenwaarden in de moderne quantenmechanika. Hiermede is op deze wijze thans een machtig gebouw verkregen, waarbij alles vanuit één gezichtshoek wordt beschouwd. Reeds in II (p. 327) hebben wij gewezen op de groote rol, die de jongeren door hun gestadigen arbeid hebben gespeeld in de ontwikkeling van deze recente bespiegelingen over de moleculaire binding. We zijn echter nu pas in staat, de beteekenis van dezen arbeid in vollen omvang te beseffen: het woord *valentie*, in 1864 door L o t h a r M e y e r ingevoerd, heeft hiermede een geheel andere beteekenis verkregen.

Bovenstaande afleiding is geldig voor den *enkelvoudigen* bindingstoestand van het koolstofatoom; bij de *dubbele* binding zullen wij zien, dat de berekening leert, dat er van drie elektronen ook drie bindingen in één vlak met hoeken van 120° kunnen uitgaan (vgl. V, § 6c).

Keeren wij deze uitweiding over den tetraëdervorm van het koolstofatoom den rug toe en laten wij opnieuw de enkelvoudige binding nader bezien, in de eerste plaats dus het methaan met vier waterstofatomen.

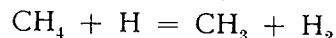
Bij de tetraëdrische symmetrie van methaan, CH_4 met configuratie: $1s^2 2s^2 2p^6$ treedt geen *splitsing* op in σ - en π -binding). De vier waterstofkernen zijn omgeven en vastgezet door de golffunkties van de zes aequivalente $2p$ -golffunkties en in dezelfde (geringere) mate in die van de $2s$ -golffunkties.

Voor de kennis van de koolstof-waterstofbinding is het nu verder noodzakelijk de momenteel bekende diverse calorische waarden van de onderscheidene splitsingstoestanden zoo nauwkeurig als mogelijk is te berekenen: de gegevens die M u l l i k e n e.a. gebruiken zijn ontleend aan de onderzoekingen van M e c k e ⁵¹⁾.

Onttrekken wij bijvoorbeeld aan het methaanmolekuul tegelijkertijd de vier waterstofatomen, dan bevindt zich het koolstofatoom in den aangeslagen 5S -toestand. Genoemde afsplitsings-energie moet nu, volgens M e c k e, ter vergelijking met normaal koolstof in den grondtoestand, met één kwart van deze aanslag-energie vermeerderd worden. In het eerste geval bedraagt de arbeid van losmaken 90 kcal/mol voor één H-atoom, in het tweede geval is dit bedrag 25 kcal hooger (of 1.08 v.e.), dus 115 cal. Deze waarde nu komt beter overeen met de optische gegevens, verkregen door extrapolatie van de convergentieplaats, (dus de bepaling van $E_{\min}$) van de C—H-binding (vgl. fig. 4 en 6!), welke waarde $5.2 \text{ Volt} = 120 \text{ kcal}$ bedraagt ($1 \text{ kcal} = 0.0435 \text{ volt}$, $1 \text{ V} = 23.05 \text{ kcal}$). Eveneens stemt het beter overeen met de bepaling van een potentiaalsprong van $5.02 \text{ V} = 115.6 \text{ kcal}$ in het methaangas (in 1927 verricht *).

Dit bedrag van 115 kcal houdt bovendien ook de

belangrijke consequentie in, dat dan de splitsing met atomaire waterstof niet mogelijk is:



hetgeen ook inderdaad niet kan. Dit zou wél het geval zijn in het geval van 90 cal, daar dan de afsplitsings-energie van H kleiner werd dan de dissoctiearbeid van H_2 , welke 101 cal bedraagt.

Uit de onderzoekingen van M e c k e volgt bovendien, dat de *additiewet* voor de energieën zeer goed geldig is voor de substitutie-produkten van het methaan zelf, echter niet voor de reeks van *normale ketenvorming*: $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$. $-\text{C}-\text{C}-\text{C}-$ vertoont dus een andere bindingstoestand dan $-\text{C}-\text{C}-$ of $-\text{C}-\text{H}$. Deze gegevens, door M e c k e verzameld, zijn afkomstig uit het handboek van L a n d o l t - B o r n s t e i n en in tabel X weergegeven.

Tabel X.

Verbrandingswarmten van koolwaterstoffen.

		kcal/mol	Δ
CH_4	methaan	211,9	158,5
CH_3CH_3	aethaan	370,4	158,8
$\text{CH}_3(\text{CH}_3)_2$	propaan	529,2	158,0
$\text{CH}(\text{CH}_3)_3$	isobutaan	687,2	159,9
$\text{C}(\text{CH}_3)_4$	tetramethylmethaan	847,1	

De afsplitsing van het eerste waterstofatoom in methaan kost het grootste bedrag aan energie, n.l. $> 100 \text{ cal}$, bij de tweede onttrekking wordt een dubbele binding gevormd CH_2 , die vergeleken kan worden met het kooloxyde $\text{C}=\text{O}$ en als zoodanig veel stabiel is dan de andere. De beide volgende trappen zijn weinig bekend, de splitsings-energie tot het methien CH , is waarschijnlijk ongeveer 22 % geringer dan van den eersten trap.

Op welke wijze kunnen wij nu een meer dieper gaande studie verrichten over den toestand van de koolstof-waterstof binding? M u l l i k e n ⁵²⁾ geeft hiervoor een weg aan, die ook H ü c k e l voor de verklaring van de dubbele binding in aethyleen heeft bewandeld, n.l. de vergelijking van deze binding met die van *iso-elektronische* atomen. We vergelijken CH met atoomgewicht 13 dan bijv. met de lagere energie-toestanden van de stikstof; aethyleen met atoomgewicht 28 met de zuurstoftoestanden, en zoo voort.

Behalve deze in de literatuur bekende onderzoekingen over iso-elektronische bindingstoestanden zijn er natuurlijk wel meer aan te geven, bijv. de isostere molekulen kooloxyde en stikstof, verder NO^+ en magnesium *).

Voor de *hydriden* geldt in beperkte mate de z.g. *verschuivingswet* van G r i m m (1925): door achter-éénvolgende opneming van één tot vier waterstofatomen worden van de elementen complexen gevormd, die als pseudo-atomen in hun respektievelijke eigenschappen van één tot vier groepen in het periodiek systeem der elementen verschoven zijn: CH gelijkt op stikstof, CH_2 op zuurstof, CH_3 op fluoor en CH_4 op neon, zooals onderstaand tabel (XI) ook aangeeft.

⁵²⁾ R. S. Mulliken, Rev. Modern Phys. 4, 5 (1932), vgl. ook: H. Sponer, Molekülspektren (1938), II p. 154.

*) Deze en dergelijke beschouwingswijzen hebben vanzelfsprekend niets uitstaande met een mogelijke genesis van genoemde elementen.

⁵¹⁾ R. Mecke, Z. physik. Chem. B 7, 108 (1930).

*) Vgl. hiertoe: 35e Hauptsamml. Bunsen-Gesellsch. (1930) (Spektroskopie und Molekelbau), p. 47.

Tabel XI.

Verschuivingswet van Grimm voor hydriden.

Groep	III	IV	V	VI	VII	0
		C	N	O	F	Ne
			CH	NH	OH	FH
				CH ₂	NH ₂	OH ₂
					CH ₃	NH ₃
						CH ₄

De nulgroep bevat op zichzelf genomen de *stabiele* verbindingen, die echter niet alle even inert zijn als het neon zelf! Met deze tabel is echter de vergelijking met iso-elektronische atomen van de koolstof-waterbinding zeer verduidelijkt.

De stikstof nu, — om op ons onderwerp dus terug te komen — vertoont de normale $4S$ - en twee metastabiele toestanden $2D$ en $2P$, die resp. 2.39 en 3.56 volt hoger liggen dan den grondtoestand en alle de elektronen-konfiguratie $(1s)^2 (2s)^2 (3p)^3$ bezitten. Verdeelt men deze stikstofkern in twee deelen, op zoodanige wijze, dat een sterk axiaal symmetrisch veld ontstaat, dan gaan de drie laag liggende atoomtoestanden $4S$, $3D$, $2P$ resp. over in de moleculaire energietrappen 4Σ , $2\Sigma^-$, 2Π en 2Δ ; $2\Sigma^+$ en 2Π , welke toestanden dus alle volgens Mulliken in het CH-hydride molekuul kunnen voorkomen. Voor ons chemici is de *benaming* van deze moleculaire rotatietermen van niet zoo groot belang, doch alleen het feit van een zestal energietrappen, welke uit de theorie volgen.

dezelfde, dan is de term positief (Σ^+), bij omkeering van teeken negatief (Σ^-); positieve termen combineren slechts met negatieve en omgekeerd.

Door van de Laer Kronig e.a. worden deze positieve en negatieve rotatietermen ook wel even en oneven genoemd, in overeenkomst met de benaming van even en oneven elektronentermen (g - en u -termen; gerade en ungerade; vgl. fig. 6)].

Wij behoeven thans vanzelfsprekend deze energietoestanden van het CH-molekuul niet in alle nauwgezetheid in bespreking te nemen, we volstaan er mede, de elektronen-konfiguraties van de drie mogelijke gevallen aan te geven met de gebruikelijke afkorting door weglating van de eerste twee identieke konfiguraties (vgl. fig. 6, welke aan Mulliken ontleend is):

- 1e. $(1s)^2 (2s)^2 (2p)^2 (2p\pi)$, 2Π afgekort: $\sigma^2\pi$
 2e. $(1s)^2 (2s)^2 (2p)^2 (2p\pi)^2$, $2\Sigma^+$, $4\Sigma^-$, $2\Sigma^-$ en 2Δ ; „ $\sigma\pi^2$
 3e. $(1s)^2 (2s)^2 (2p\pi)^3$, 2Π „ π^3

Er zijn dus twee 2Π -termen aanwezig, waarvan de eerste $\sigma^2\pi$, 2Π de grondtoestand is; experimenteel werd nu de tweede in het CH-rotatiespectrum — verkregen met een boogontlading door koolstof in een waterstofatmosfeer — niet waargenomen, evenmin $4\Sigma^-$ (gestreepte lijnen), alle andere daarentegen wel.

Voor de praktijk is het nu belangrijk in de bindingstoestanden het verband met den onderlingen afstand der kernen te kunnen bespreken: dit kan het eenvoudigst door de potentiaalkrommen der kernen in volts weer te geven in afhankelijkheid van hun

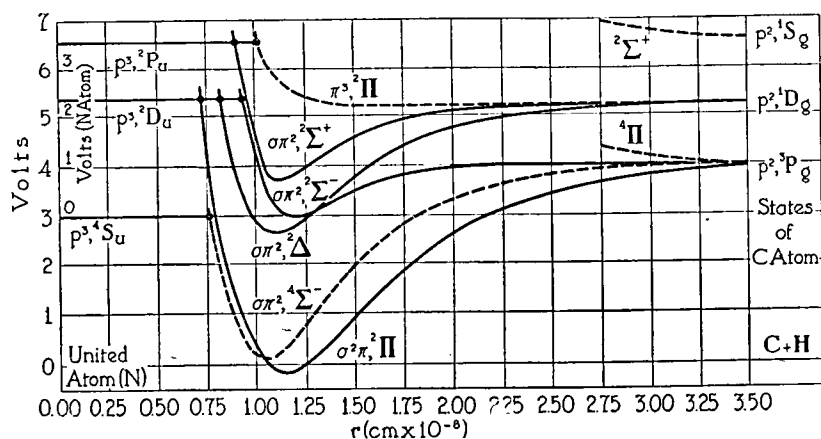


Fig. 6. Potentiaalkrommen van het CH en N.

[We spreken hier voor het eerst van een Σ^+ en Σ^- rotatieterm. Deze verdeling vindt zijn oorzaak in de symmetrische en antisymmetrische eigenfuncties als oplossingen van de differentiaal-vergelijking van Schrödinger, welke oplossingen bij molekulen als eigenfunctie van den rotatieterm het produkt worden van de eigenfunctie van het elektronensysteem en die van de molekuulrotatie. In het algemeen voldoen n.l. aan de vergelijking van Schrödinger twee soorten van eigenfuncties, n.l. de symmetrische en antisymmetrische (vgl. III, p. 681), die verkregen worden door spiegeling om het zwaartepunt van het molekuul. Blijft het teken van de eigenfunctie van rotatieterm bij spiegeling van kernen en elektronen aan het zwaartepunt — of beter bij draaiing over 180° om den oorsprong van het coördinatensysteem —

afstand in Ångström, zooals wij ook voor waterstof hebben gepubliceerd. Voor dergelijke homoöpolaire molekulen wordt door Mulliken een exponentieele functie (van Morse afkomstig) gebruikt, en wel van de volgende gedaante:

$$V(r) = D(1 - e^{-a(r-r_e)})^2 \dots (14)$$

waarin D de dissociatiearbeid is, en $r = r_e$ de evenwichtstoestand voorstelt, waarbij $V(r)$ zijn minimum bereikt met $E_{\min} = D$. Deze afstanden r_e zijn in onderstaande tabel weergegeven:

	r_e in 10^{-8} cm	$v_{0,0}$ in cm^{-1}
$\sigma^2\pi$, 2Π	1,12	28,5
$\sigma\pi^2$, $2\Sigma^+$ [$2\Pi^+$]	1,11	31810
$\sigma\pi^2$, $2\Sigma^-$	1,20	25715
$\sigma\pi^2$, 2Δ	1,11	23263

Bij dit minimum is er dus evenwicht tusschen aantrekking en afstooting tusschen het koolstof- en waterstofatoom. Naast deze waarden zijn de experimenteel waargenomen frequenties $\nu_{0,0}$ aangegeven [dit is de z.g. 0,0-band met de kerntrillings-quantumgetallen $\nu' = 0$ en $\nu'' = 0$; vgl. de bekende leerboeken, bijv.: A. J. Rutgers, *Fysische Scheikunde*, Hfdst. 27].

De splitsing van stikstof door een kerndeeling als iso-elektronisch atoom is nu de eerste methode de mogelijke bindingstoestanden van CH te onderzoeken, de tweede methode is uit te gaan van de beide atomen van het hydride zelve en den toestand vóór en na de binding na te gaan. De bij binding optredende energitermen van het koolstofatoom zijn: C: $(1s)^2, (2s)^2 (2p)^2$:

$^3P_{0,1,2}$	91 017; 91 002 en 90 975 cm^{-1}
1D	81 312 cm^{-1}
1S	69 680 cm^{-1} *)

Van het waterstofatoom in de buurt van de termen van het koolstofatoom is alleen $1s$,

$$^2S \ 109677.7 \text{ cm}^{-1}$$

geschikt, de andere termen liggen te ver, de eerstvolgende $2s$, n.l.:

$$^2S \ 27419 \text{ cm}^{-1}.$$

Zoодоende komen volgens Mulliken nu de volgende molekuultermen voor den dag (in: C + H = CH + 78.9 kcal):

1e.	(C) 3P + (H) 2S : $^2\Sigma^-, ^2\Pi, ^4\Sigma^-, ^4\Pi$
2e.	1D 2S : $^2\Sigma^+, ^2\Pi, ^2\Delta$
3e.	1S 2S : $^2\Sigma^+$

De term $^2\Pi$ uit 1e. komt met den grondtoestand $^2\Pi$ van CH uit het stikstofatoom afgeleid, overeen. De verdere rotatietermen zullen wij (daar dit ons, als

een hooger quantumtoestand — het hoofdquantumgetal n is hier n.l. 2 geworden i.p.v. 1 — alle overblijvende elektronen zijn in dezelfde cel gebleven. Gewoonlijk wordt deze verhooging van n gevolgd door een verandering van $\Delta l = \pm 1$. Mulliken noemt dit verschijnsel de „promotion” van het $1s$ -elektron van waterstof tot p -elektron. Terwijl er in C + H drie $1s$ - en twee $2p$ -elektronen aanwezig zijn, bevinden zich in CH slechts twee $1s$ - en drie $2p$ -elektronen; hierbij laten we de beide gelijke $2s$ -elektronen buiten beschouwing. Volgens het principe van Pauli kunnen er ook niet meer dan twee in de $2s(\sigma)$ - en twee in de $2p(\sigma)$ -cel aanwezig zijn: het begrip „promotion” is dus noodzakelijk ten einde te voldoen aan dit uitsluitings-principe. Wij kunnen dit met de volgende tabel duidelijk maken: de overgang van atoomcel naar het gelijke type molekuulcel geschiedt nl., zooals bekend (zie tabel IX), als volgt:

$(1s)^2 \rightarrow (1\sigma)^2$	$(3s)^2 \rightarrow (3\sigma)^2$
$(2s)^2 \rightarrow (2\sigma)^2$	$(3p)^2 \rightarrow (3p\sigma)^2$
$(2p)^6 \rightarrow (2p\sigma)^2$	$\rightarrow (3p\pi)^4$
$\rightarrow (2p\pi)^4$	$(3d)^{10} \rightarrow \sigma^2, \pi^4, \delta^4$

Daar bij twee gelijke atomen het aantal cellen tweemaal zoo groot wordt bij binding tot een molekuul, blijkt uit bovenstaande kolom ten duidelijkste, dat deze „promotion” een gevolg is van het uitsluitings-principe van Pauli, dat het aantal elektronen van een bepaald type beperkt tot $2(2l + 1)$. Bij de bindingstheorie van Heitler en Rumer valt de nadruk op het gesloten karakter der elektronencellen, die dus alle een elektronenpaar bezitten, welke in de spinnen verzadigd zijn; bij de theorie van Mulliken op de „promotion” van één (of

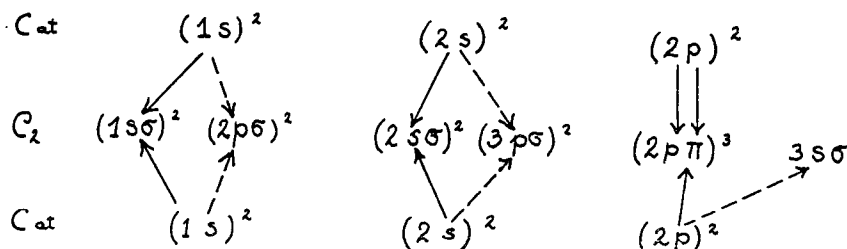
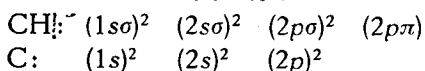


Fig. 7. De binding van twee koolstofatomen.

behoorend tot het gros der chemici, te ver zou voeren) onbesproken laten. Het is voor ons alleen van belang een inzicht te verkrijgen in het wezen van de bindingstermen in vergelijking met het atoom.

De elektronen-konfiguraties n.l. van het koolstof en zijn hydride — de bezetting der elektronencellen bedoelen wij dus — verschillen bij nadere beschouwing één p -elektron van elkaar, hetwelk afkomstig is van het $1s$ -waterstof-elektron:



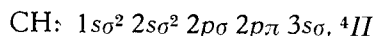
Dit elektron bevindt zich in moleculaire binding in

*) Deze termwaarden, ontleend aan R. C. Johnson, *Trans. Faraday Soc.* 25, 649 (1929), zijn in de literatuur niet overal met dezelfde waarden aangegeven; zoo geven A. F. Bacher en S. Goudsmit, *Phys. Rev.* 46 948 (1934) exp. 3P : 90 786; 1D : 80 622 en 1S : 69 167 cm^{-1} . Aan de termwaarden in figuur 3 (termwaarden van het koolstofatoom) (III, p. 686) moet men zoодоende alleen een meer schematische beteekenis toekennen.

meer) elektronen.

De meest *stabiele* toestand is die met de *minimale* „promotion”-energie; niet gepromoveerde elektronen oefenen dus een sterk *bindenden* invloed uit op het molekuul.

Hij neemt mede aan, dat in



en $1s\sigma^2 2s\sigma^2 2p\pi^2 3s\sigma, ^2\Sigma^+$ het $3s\sigma$ -elektron eveneens een „promoted” $1s$ -elektron van waterstof is, terwijl de overgebleven elektronen van het veel zwaardere koolstofatoom met de configuratie $(1s)^2 (2s)^2 (2p)^2$ afkomstig zijn en daardoor niet „promoted” kunnen zijn. Door welke oorzaak wordt nu met den hooger quantumtoestand van dergelijke elektronen de binding zelf niet veel losser? De reden hiervoor ligt in de hooge lading van de koolstofkern: de stevigheid van de binding wordt bij de „promotion” van dit ééne elektron toch niet te veel aangetast. Wij zullen thans

trachten dit begrip van „promotion” van elektronen te verduidelijken bij de nadering van twee koolstof-atomen, die een binding vormen: $2C \rightarrow C_2$. Dit kan met het schema volgens fig. 7 worden aangegeven („promotion” langs gestreepte lijnen).

Telkenmale zien wij hier het hoofdquantengetal n in (n, l, λ) weer met 1 vermeerderd in den grondtoestand van C_2 .

Volgens Mulliken is dus voor de binding, bijv. in het CH -molekuul, één dergelijk „gepromoveerd” elektron (of meerdere bij C_2) in het molekuul verantwoordelijk, dit juist in tegenstelling met de bekende bindingstheorie der elektronenparen van Heitler en Rumer, waarin de moleculaire cellen van twee elektronen met antiparallele spinverzadiging, afkomstig van de atomaire cel, het molekuul opbouwen, zooals het $C-C$ -schema ook duidelijk aantoonst; een zoodanig antagonisme zullen we verder steeds terugvinden.

Streng quantenmechanisch zijn verschillende berekeningen verricht over de valentie van het koolstofatoom in nauwe aansluiting met de binding van het waterstofatoom tot CH , CH_2 , CH_3 en CH_4 . Deze berekeningen⁵³⁾ berusten in het algemeen op de sp^3 -eigenfuncties, die ontaard zijn en dan bindingsfuncties leveren van de volgende gedaante:

$\psi_i = \frac{1}{2} \psi(2s) + (\frac{3}{4})^{1/2} \psi(2p \tau_i) \quad i = A, B, C, D \quad (15)$
waarin i één van de vier tetraëdrische richtingen voorstelt. Hierbij worden drie verschillende configuratie-toestanden a, b, c nader beschouwd, overeenkomende met de $s^2 p^2$, sp^3 en p^4 (q^4) atoomconfiguratie*).

Van het CH_3 zijn er quantentheoretisch twee verschillende modellen mogelijk: een rechthoekig en een vlak model met drie aequivalente sp^2 -ontaarde golf-functies met hoeken van 120° voor de bindingen. Het CH_3 is met de $s^2 p^2$ -configuratie rechthoekig, met de sp^3 -configuratie lineair; bij resonantie tusschen beide toestanden zijn theoretisch alle hoeken tusschen 90° en 180° mogelijk. Uit de berekeningen van de dissociatie-energieën, die resp. 17.0; 12.1; 8.0 en 4.0 ν bedragen, blijkt volgens Voge, dat CH_2 geen bijzondere positie inneemt door zijn tweewaardigheid.

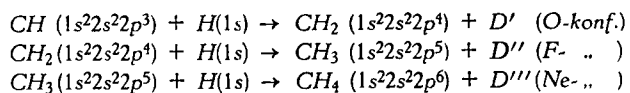
Wat de CCl -binding betreft, welke eveneens quantenmechanisch is onderzocht, hierin schijnt de tetraëdrische hoek iets gestoord te zijn, hetgeen overeenstemt met de experimentele onderzoeken met röntgenstralen van Debije e.a. De hoek der binding kan nl. tusschen 90° en 180° liggen, afhankelijk van de relatieve intensiteiten van de s - en p -eigenfuncties. Daar de CH -binding sterker is dan de CCl -binding (resp. 94 en 72 kcal) zijn bij de s - p -ontaarding de p -bindingseffekten groter dan de s -bindingseffekten: beide hoeken $H-C-H$ en de $Cl-C-H$ zullen meer naar 90° gaan, waardoor de $Cl-C-Cl$ hoek groter

dan 109.5° wordt. Experimenteel zijn deze resp. bij $CHCl_3$; CH_2Cl_2 en CCl_4 116.4° ; 123.8° en 109.5° , de laatste met een atoomafstand van 1.82 Å. **) Hiermede is men dus in staat den graad der ontaarding in dit drietal verbindingen na te gaan, ja, men kan zelfs met behulp van de krachtsconstante de binding zelf beschrijven. Verwaarloozen we het effect met de s -binding, overheerschen dus alleen de p -bindingsfuncties, dan bedraagt de hoek $Cl-C-Cl$ in $CHCl_3$ theoretisch 120° en in CH_2Cl_2 180° .

Ook in ons land zijn onlangs quantenmechanische onderzoeken over den $C-Cl$ -bindingstoestand in alifatische en aromatische verbindingen verricht (en wel door Ketelaar).

In het niet gebonden afzonderlijke koolstofatoom treedt er geen verschil aan den dag, tusschen $2p\sigma$ - en $2p\pi$ -elektronen, hetgeen wij ook in den aanvang hebben aangeduid; een dergelijk onderscheid ontstaat pas, wanneer een as van elektrische (of magnetische kracht) op de gezamenlijke elektronen inwerkt, bijv. in den vorm van de lading van een naburig atoom. Het mechanisme van de moleculaire binding wordt dus in de eerste plaats beïnvloed door het elektrisch veld van de kern zelf, waardoor afhankelijk van deze veldsterkte, een quantiseering der atoomquantengetallen verschijnt. Bij stijgende veldsterkte treedt er toenemende verandering der quantengetallen n, l, s op en afhankelijk hiervan wordt in zijn algemeene theorie door Hund een 4-tal gevallen onderscheiden.

Na de meer uitvoerige bespreking van het CH -molekuul zullen we thans de overgangen in de configuraties tot het methaan zelf in het kort nagaan, waarbij dus geen splitsing in σ - en π -elektronen optreedt. Bij het telkenmale verder inhalen van één waterstofatoom blijven de nieuwe elektronen in de $2p$ -cel (D = energie):



Door hun resp. N-, O- en F-konfiguraties zijn de molekulen CH , CH_2 en CH_3 onstabiel en op zich zelf (althans bij lagere temperaturen) niet bestaande, terwijl het CH_2 een al dan niet stabielere configuratie bezit door zijn tweewaardigheid. Daarentegen zijn de molekulen C_2H_2 , C_2H_4 en C_2H_6 stabiel, omdat in de molekulen N_2 , O_2 en F_2 de configuraties stabiel zijn, evenals in CH_4 en neon.

Wat betreft de koolstof—koolstof-binding is het C_2 -bandenspektrum eveneens theoretisch onderzocht bij aanneming, dat $r \approx 1.34$ Å is. Door Mulliken zijn acht toestanden opgesteld van lagere energie tusschen $3p\sigma^2 2p\pi^3 3d\sigma$, $^3\Pi_u$, d.i. de laagste toestand van de z.g. Swanbanden (met 0 volt energie) en $3p\sigma 2p\pi^3 3d\sigma^2$, $^3\Pi_g$ met 2.4 volt energie (u , ungerade, beteekent dat in dit geval bij draaiing met 180° van het vlak om de as de eigenfunctie, die den molekulairen toestand beschrijft, met -1 moet worden vermenigvuldigd). Alle energietoestanden moeten, streng genomen, worden afgeleid van den tweewaardigen toestand van het koolstofatoom C ($s^2 p^2$, 3P). Uit de totaal 10 mogelijke paren van elektronen-toestanden, afkomstig van $^3P, ^1D, ^1S$ van $C(1s^2 2s^2 2p^2)$ en 5S ; van $C(1s^2 2s 2p^3)$,

**) Hoewel in de latere onderzoeken iets andere waarden voor de hoeken en genoemden afstand (nl. 111° en 175°) zijn gevonden, doet dit aan het feit zelf der ontaarding niets af.

⁵³⁾ N. F. Beardsley, Phys. Rev. 39, 913 (1932); J. H. v. Vleck, J. Chem. Phys. 1, 177, 219 (1933); 2, 20 (1934); G. Nordheim-Pöschl, Ann. Physik. (5) 26, 258, 281 (1936); H. H. Voge, J. Chem. Phys. 4, 585 (1936). Vgl. voor $C-Cl$ -binding: J. A. A. Ketelaar, Rec. trav. chim. 58, 266 (1939); J. Sherman en J. A. A. Ketelaar, Physica 6, 572 (1939).

*) Het spinschema, zooals in III p. 686 is aangegeven is in zoverre foutief (waarschijnlijk is dit door overspanning geschied) dat $1s$ i.p.v. $2s$ moet worden gelezen en deze spinnen onveranderd blijven. De 4 resterende elektronen behooren dan in de L -schaal tot de $2s-2p$ -electronen (vgl. tabel 2 in II, p. 326). Een tweede storende fout is op p. 682, 2e kolom, r. 17 v. boven, waar i.p.v. rotatie-energieën natuurlijk resonantie-energieën moet worden gelezen.

nl. ($^3P + ^3P$), ($^3P + ^5S$) etc. zijn nog ontelbare moleculaire toestanden af te leiden. De spektra zijn echter te weinig bekend, om in deze voorspellingen uiteraard iets anders dan hypothesen te zien.

Vanzelfsprekend moet vóór iedere binding een storing optreden, of in het grondniveau 3P (en wel bij groteren afstand der kernen), of in het vierwaardige 5S -niveau (bij nadering tot op kleineren afstand). Dit 5S -niveau ligt volgens Herzberg 1.6 v.e. boven het grondniveau, volgens Mulliken evenwel vertoont het een energieverval van 5 tot 8 volt.

Bij het verschijnsel van de binding moet er een uitwisseling van energie optreden, welke ingeluid wordt bijv. door een splitsing in een triplet-term en singlet-term, welke splitsingsenergie op zich zelf genomen gering is, evenwel de groote energiebedragen van de binding zelf inleidt. Hierbij overheerscht de *ontkoppeling* der elektronenfuncties. Ten einde nu een binding tot stand te brengen is het noodzakelijk, dat er *resonantie* tusschen dergelijke termen optreedt in de afzonderlijke atomen: de resonantie-integralen $\beta = \int (V - U) \psi_1 \psi_2 dv$ moeten dus een positieven faktor hebben (V is het werkelijke potentiaalverloop, U het potentiaalverloop van het beschouwde elektron afzonderlijk). In dit geval moet een *uitwisseling* van elektronen mogelijk zijn: een zóódanig energieverval moet er dus voor den dag treden, waarbij twee elektronen elkaars plaats kunnen innemen. Voor dit doel is het noodzakelijk, dat de z.g. uitwisselings-integraal $\int H(1,2) \psi(1) \varphi(2) \varphi(1) \psi(2) dv_1 dv_2$ een positieven faktor bezit. (Vgl. hiertoe bijv. Eucken, l.c. § 56, form. (241) en (241a).

De grootste invloed op den werkelijken afstand in de atomen hebben echter de *ionentermen*, die sterke bindingen geven door hun overheerschend elektro-statischen aard. Ook de promotie tot ion verbruikt omgekeerd bepaalde aanslag-energieën, zoo bijv. eischt de overgang van een koppel van twee atomen met de konfiguratie $C: 2s 2p^3$ naar den ionentoestand $C^+ : 2s^2 2p^3$ en $C^+ : 2s 2p^2$ een energie van 2.43 v.e. en naar $C^- : 2s 2p^4$ en $C^+ : 2s 2p^2$ van 8.05 v.e., dus totaal 10.48 v.e. Deze drie energiewaarden *) zullen wij later vergelijken met de in het benzolmolekuul zelf optredende bindingsenergieën.

Hiermede hebben wij in het kort een overzicht gegeven van de mogelijke bindingstoestanden van het vierwaardige koolstofatoom en wat hieraan voorafgaat. In het bijzonder hebben wij als voorbeeld het CH-atoom nader gezien, omdat zes van dergelijke molekulen het benzolmolekuul vormen. Daar de eenvoudige binding, mathematisch gezien, door het feit dat van één atoom slechts drie σ -bindingen gelijkelijk in de ruimte kunnen uitgaan, in eng verband staat met de dubbele ($\sigma\pi$)-binding, zullen wij beide in de volgende paragraaf aan een meer uitvoerige bespreking onderwerpen.

Delft, September 1939.

*) Genoemde energiebedragen zijn voor eenvoudige gevallen, bijvoorbeeld voor waterstof, quantenmechanisch berekend, o.a. door J. C. Slater, Phys. Rev. 35, 509 (1930).

CHEMISCHE KRINGEN.

Leidsche Chemische Kring. In de vergadering van 1 November sprak Dr. Ir. A. M. de Wild over „*Verval en behoud van schilderijen*”. Spreker behandelde uitvoerig de functies, die in den laagsgewijzen opbouw van schilderijen worden vervuld door ondergrond, plamuur-, verf- en vernislaag en gaf aan hoe deze in onderling verband aanvankelijk tezamen één geheel vormen. Verder werden de invloeden genoemd, die dit verband op den duur verstoren en hoe daardoor een schilderij in vervallen toestand kan geraken. Hoewel elk schilderij min of meer een aparte zorg vereischt om den toestand van conservering te verbeteren en het voor verder verval te behoeden, kunnen enkele algemeene methoden van behandeling wel onderscheiden worden. Speciaal werd besproken het z.g. „verdoeken” van schilderijen volgens het was-procédé, dat hier te lande reeds in de jaren na 1870 werd toegepast en waarvan de voortreffelijke resultaten aan het Nederlandsch kunstbezit zeer ten goede zijn gekomen. Tot slot behandelde spreker de „regeneratie” van vernislagen volgens von Pettenkofer en hoe deze werkwijze op den duur plaats heeft gemaakt voor algeheel verwijderen van vernislagen en vervangen daarvan door nieuwe, waardoor een meer permanent resultaat bereikt wordt. Met een 50-tal projecties en eenig demonstratiemateriaal werd deze lezing toegelicht.

Chemische Kring Limburg. Vergadering op 24 November in het Rijkslandbouwproefstation te Maastricht. Dr. J. N. Elgersma (den Haag) spreekt over „*Enkele grepen uit den vooruitgang der techniek*”.

Twentsche Chemische Kring. Op Woensdag 29 November spreekt Ir. W. J. C. de Kok (Hengelo) in Hotel Eelderink te Hengelo (tegenover het station), 's avonds 8¼ uur, over „*Het verband tusschen de constitutie van petroleumkoolwaterstoffen en de refractometrische dispersie*”.

PERSONALIA, ENZ.

A. C. Waller†. Te Amsterdam is in den ouderdom van 65 jaar overleden de heer A. C. Waller, president-directeur der N.V. Oliefabrieken „Calvé-Delft” te Delft. Hij was 5 Maart 1874 te Haarlem geboren en studeerde, na het eindexamen H.B.S. 5-j. c. te hebben afgelegd, te Aken, waar hij in 1897 het diploma van Chem. Ing. verkreeg. Na eenige jaren te Londen werkzaam te zijn geweest, kwam hij op 1 October 1900 in dienst bij bovengenoemde oliefabrieken. In 1914 werd hij onder-directeur, in 1918 directeur, in 1921 president-directeur.

Onthulling van een borstbeeld van Prof. Debije. Verleden week is te Maastricht ten stadhuije het borstbeeld onthuld, door den beeldhouwer Charles Vos vervaardigd van Prof. Dr. P. Debije, naar aanleiding van de verleenning aan hem van den Nobelprijs voor scheikunde in 1936. Hij was daarvoor reeds in zijn geboorteplaats gehuldigd op 24 Maart 1937.

Wij herinneren er aan, dat hem, ter gelegenheid van de herdenking van het 35-jarig bestaan der Nederlandsche Chemische Vereeniging¹⁾, het eerlidmaatschap is aangeboden.

De lezing door hem op 20 Juli 1939 in de algemeene vergadering onzer Vereeniging gehouden over „Het meten van atoomafstanden met behulp van de interferentiemethode”, hopen wij binnenkort in het Chemisch Weekblad op te kunnen nemen.

Een schets van zijn belangrijkste onderzoekingen vindt men in de rede, door Prof. Dr. H. A. Kramers uitgesproken²⁾, in een bijzondere openbare vergadering der Koninklijke Nederlandsche Akademie van Wetenschappen op 26 October 1935, bij de overhandiging van de Lorentz-medaille.

Bij Kon. besluit van 14 November is benoemd tot gewoon hoogleeraar in de faculteit der veeartsenijkunde aan de Rijks-universiteit te Utrecht, om onderwijs te geven in de medisch-veterinaire chemie, Dr. L. Seekles, thans conservator.

¹⁾ Zie Chem. Weekblad 35, 644 (1938); zijn portret is gereproduceerd aldaar op blz. 645.

²⁾ Chem. Weekblad 32, 645—647 (1935). Een foto van de overhandiging is gereproduceerd op blz. 646.

Bij Kon. besluit van 14 November is Dr. D. J. Hissink, op 1 November j.l. afgetreden als directeur van het Bodemkundig Instituut te Groningen, benoemd tot ridder in de Orde van den Nederlandschen Leeuw.

Aan de Universiteit van Amsterdam is geslaagd voor het doctoraalexamen wis- en natuurkunde, hoofdvak pharmacie, mejuffrouw M. G. van Zweeken.

Aan de Technische Hoogeschool te Delft is bevorderd tot doctor in de technische wetenschap, op proefschrift „Het bepalen van chloor, broom en jodium in organische verbindingen door hydreeing”, de heer A. Slooff, scheikundig ingenieur, geboren te Ridderkerk.

Aan de Technische Hoogeschool te Delft is geslaagd voor het propaedeutisch examen voor scheikundig ingenieur de heer R. Jonckheer.

Aan de Universiteit te Groningen is geslaagd voor het candidaatsexamen wis- en natuurkunde L de heer S. Tuininga.

Aan de Universiteit te Utrecht is geslaagd voor het doctoraalexamen wis- en natuurkunde, hoofdvak chemie, de heer D. Croll.

Het Bestuur van de Amsterdamsche Studenten-Vereeniging Natuur-Philosophische Faculteit is voor het verenigingsjaar 1939/1940 als volgt samengesteld: J. C. van den Bosch, praeses; mejuffrouw A. P. de Leeuw, ab-actis, Ger. Terborgstr. 511; E. C. Openty, quaestor; H. J. Gompens, assessor I; F. C. J. Zeylemaker, assessor II.

Efficiency-dag 1939. Op 24 November a.s. wordt deze bijeenkomst te 's-Gravenhage gehouden in Diligentia, Lange Voorhout 5.

In de morgenvergadering, die door Mr. J. L. C. van Meerwijk, voorzitter van het Nederl. Instituut voor Efficiency, wordt gepresideerd, spreekt deze om 10 uur de openingsrede uit.

Daarna volgt de lezing van den heer J. J. D. H. Verschoor, hoofd van den gemeentelijken luchtbeschermingsdienst te Amsterdam, over „Doelmatige luchtbescherming”.

Verder spreekt de heer H. Bakker, chef van de rekenkamer der N.V. Rotterdamse Lloyd, over „Het ponskaartsysteem in de administratie” en geeft Ir. J. van Ettinger, w.i., een mededeeling over „Kwaliteitscontrole”.

In de namiddagvergadering, die onder leiding staat van Mr. drs. J. Alingh Prins, voorzitter van het Nederl. Instituut van Documentatie en Registratuur, spreken: Prof. Dr. N. J. Polak, hoogleeraar aan de Nederlandsche Economische Hoogeschool te Rotterdam, over het onderwerp „In schaarschetijd”, Ir. W. A. Breukelman, inspecteur 2e klasse bij den dienst van het vervoer der N.V. Nederlandsche Spoorwegen, over „Planning bij het goederenvervoer van de Spoorwegen” en Dr. F. Steggerda, waarnemend directeur van het Nederl. Instituut voor Documentatie en Registratuur, over „Beheersdocumentatie (methoden en toepassing)”.

Inlichtingen en toegangskaarten zijn verkrijgbaar bij het bureau der instituten, die deze bijeenkomst organiseren, n.l. het Nederl. Inst. v. Efficiency en het Nederl. Inst. v. Documentatie en Registratuur, Willem Witsenplein 6, 's-Gravenhage, telefoon 774520.

Op 23 November organiseert het eerstgenoemd instituut, onafhankelijk van den Efficiency-dag, eenige excursies naar de 's-Gravenhaagsche Melkinrichting „De Sierkan”, den Postcheque- en Girodienst, de Documentatieafdeeling van den Econ. Voorlichtingsdienst, de N.V. De Zwitsersche Wasscherij, de Opslag- en herstellwerkplaatsen der N.V. Bataafsche Import-Mij. en de N.V. De Bataafsche Petroleum-Mij.

Inlichtingen op 18 November telefonisch in den voormiddag.

De praeadvies, te behandelen op den „Efficiency-dag” (24 November a.s.), waarvan de onderwerpen hierboven genoemd zijn, zijn thans in druk verschenen.

Zij zijn verkrijgbaar bij het Bureau der twee Instituten, die

deze bijeenkomst organiseren: Willem Witsenplein 6, 's-Gravenhage. Ook uittreksels zijn beschikbaar.

Genootschap ter Bevordering van Natuur-, Genees- en Heelkunde te Amsterdam. In de vergadering van de 1e afdeling van het Genootschap op 17 November heeft Dr. C. J. Gorter gesproken over „Paramagnetisme in de natuurkunde en in de scheikunde”.

Naar wij vernemen, gaat Prof. Dr. P. Debije (Berlijn) in Januari 1940 voor ongeveer een half jaar naar Cornell University, Ithaca (New York).

Bij de aanvaarding van het privaattochterschap in de didactiek van de scheikunde aan de Universiteit van Amsterdam, heeft Dr. S. C. Bokhorst een openbare les gehouden over de opleiding van den leeraar in de scheikunde.

's Rijks muntmeester, Dr. W. J. van Heteren, schrijft in het Economisch-technisch Tijdschrift van November 1939 (jaarg. 19, no. 8) over een „Electrische smelt- en gloei-installatie in 's Rijks Munt”.

Dr. Ir. A. Slooff, tot voor kort assistent voor de anorganische scheikunde aan de Technische Hoogeschool te Delft, is thans verbonden als chemisch adviseur aan het Handels- en Research-laboratorium „Michem” te Rotterdam.

Symposium over „De meting van lage en hoge temperaturen”.

Op 4 November 1939, 's morgens te 10.30 uur opende Prof. Dr. L. Ornstein (Utrecht) in het Kamerlingh Onnes-Laboratorium te Leiden dit eerste, door de Nederlandsche Natuurkundige Vereeniging georganiseerde symposium met een opwekking aan de vele, aanwezige niet-leden dezer vereeniging, om deze goede gelegenheid aan te grijpen zich nu als lid op te geven. Ook vestigde hij nog de aandacht op de extra aflevering van het Nederlandsch Tijdschrift voor Natuurkunde, waarin de te houden lezingen in druk zullen verschijnen. Vervolgens droeg Prof. Ornstein de leiding van dit symposium over aan den voorzitter der voorbereidingscommissie Prof. Dr. W. Keesom (Leiden), die zelve de rij der sprekers opende met een voordracht over de *temperatuurschaal en in het bijzonder over den heliumthermometer en de internationale temperatuurschaal beneden 1000° C.*

Van den heliumthermometer werd de inrichting behandeld, zooals die in het Kamerlingh Onnes-laboratorium gebruikelijk is, waarna de correcties werden aangegeven, die noodig zijn om uit de aanwijzingen van den heliumthermometer de temperatuur op de thermodynamische schaal af te leiden. Daarna werd de internationale temperatuurschaal besproken, zooals deze in 1927 door de 7de Conférence Générale des Poids et Mesures is gedefinieerd, benevens de wijzigingsvoorstellen, welke door het Comité Consultatif pour la Thermométrie in zijn, in Juli van dit jaar gehouden, vergaderingen zijn aangenomen en aan de Conférence Générale zijn voorgelegd. De spreker gaf aan, op welke moeilijkheden in de reproduceerbaarheid van deze schaal men nog steeds stuit.

Als tweede spreker werd het woord gevoerd door drs. W. P. J. Lignac (Leiden), die de middelen besprak voor het meten van temperaturen van vloeibaar helium; dit beteekent beneden 5.2° K, dus slechts een paar graden boven het absolute nulpunt. De dampspanningsmetingen aan het vloeibare helium worden nader behandeld, daar deze zeer nauwkeurig kunnen worden verricht en dan als basis dienen kunnen voor verschillende electrische thermometers. Verder deelt de spreker twee nieuwe formules mee, die het verband beschrijven, dat tusschen 2.19° K en 4.20° K bestaat tusschen de dampspanning van het helium en de temperatuur. Tenslotte worden experimenten besproken, die thans nog worden verricht, teneinde na te gaan, of er met recht op theoretische gronden twijfel is gerezen aan de dampspanningswaarden beneden 1.6° K.

De morgenzitting werd besloten met een lezing van Prof. Dr. H. B. G. Casimir (Leiden), die sprak over *temperaturen beneden 1° K*; dit is dus vlak bij het absolute nulpunt. De magnetische methode stelt ons in staat temperaturen van de orde van eenige honderdsten, ja zelfs eenige duizendsten, van een graad boven het absolute nulpunt te bereiken. Het probleem deze temperaturen te meten, d.w.z. het verband te vinden tusschen de temperatuur en een meetbare fysieke eigenschap waarvoor dan in dit gebied het best de magnetisatie gekozen wordt, kan op verschil-

lende wijzen worden aangepakt. Eenerzijds kan men trachten een dergelijk verband langs theoretischen weg af te leiden, anderzijds is het mogelijk dit te vinden door toepassing van de grondbeginselen der thermodynamica op meetresultaten, in dit tweede geval zijn nog een aantal vrij uiteenlopende experimentele methodes mogelijk. De moeilijkheden in dit temperatuurgebied liggen echter niet meer in de temperatuurmeting, waarvoor de weg voldoende is aangegeven.

In de middagzitting, die te ruim twee uur aanving, werd het woord gevoerd door sprekers buiten Leiden. Eerst behandelde Dr. W. de Groot (Eindhoven) de *internationale temperatuurschaal voor temperaturen boven 1000° C.* Deze is vastgelegd door het smeltpunt van goud (1063° C) en door de stralingsformule van Wien. De bepalingen van het smeltpunt van platina (1773.5° C) door drie verschillende laboratoria stemmen op deze schaal tot op 0.5° C met elkaar overeen. De waarde van de in de formule van Wien voorkomende constante C_2 is nog aan kritiek onderhevig. De onzekerheid in de grootte dezer constante heeft bij 1773° C een onzekerheid van 3 à 4° C in het smeltpunt tengevolge.

Hierna sprak Drs. J. G. Hagedoorn (Utrecht) over *optische pyrometrie*. Het is mogelijk de helderheid van een stralend lichaam bij elke golflengte in absolute maat te meten met behulp van een spektraalpyrometer, welke geijkt is volgens methoden, die ontwikkeld zijn in het Utrechtsch Fysisch Laboratorium.

De temperatuur en daarmee ook de helderheid van een stralend lichaam bij elke golflengte kan met een pyrometer worden gemeten, wanneer de reflectiecoëfficiënten van het stralende lichaam bekend zijn. De pyrometer met gekleurd filter is een eenvoudig, zeer gemakkelijk te hanteeren en nauwkeurig instrument om de temperatuur van ovens, metaaloppervlakten, enz. te meten boven 550° C. Tenslotte werd een dergelijk zeer lichtsterk apparaat gedemonstreerd.

De laatste voordracht, die gehouden werd door Dr. H. Brinkman (Eindhoven), handelende over de *meting van hoge temperaturen van gassen uit het emissiespectrum*. Door de intensiteit te meten der spectraallijnen, die worden uitgezonden door lichtgevend gassen, zooals die voorkomen in vlammen, elektrische lichtbogen, exploderende gasmengsels (motorcilinders), enz., kan men de temperatuur dezer gassen bepalen. De methode van de lijnromkeering en het bepalen van de temperatuur uit het spectrum van twee-atomige moleculen werden speciaal besproken. In vlammen bezit het gas temperaturen van 2000° K tot 3000° K; in boogontladingen vindt men zelfs wel 7000° K. Deze extreem hoge temperaturen kan men nog meten met een nauwkeurigheid van eenige procenten. Tenslotte merkte de spreker op, dat het wegens praktische redenen niet mogelijk zal blijken om in aardse lichtbronnen temperaturen boven 9000° K te bereiken.

TER BESPREKING ONTVANGEN BOEKEN.

(aanvragen te richten tot de redactie).

- R. Houwink etc., *Chemie und Technologie der Kunststoffe*, Leipzig, Akad. Verlagsgesellsch. m.b.H., 1939, 625 pp., 17 × 24 cm.
- J. D'Ans, *Chemisch-technische Untersuchungsmethoden. Ergänzungswerk zur achten Auflage. Zweiter Teil: Untersuchungsmethoden der allgemeinen und anorganisch-chemischen Technologie und Metallurgie*. J. Springer, Berlin, 1939, 16 × 24 cm, 879 pp., 114 Abb., geb. RM. 84.—.
- Bauwelt Wortlaut-Sammlung. *Luftschutz-Bestimmungen. Luftschutzgesetz, Durchführungsverordnungen, Luftschutzraumbestimmungen, Luftschutz-Erlasse, Luftschutz und Steuer, Luftschutz und Städtebau*. Bauwelt-Verlag, Berlin, 1939, 15 × 21 cm, 129 pp.
- Dr. S. C. Bokhorst, *Leerboek der scheikunde ten dienste van hogere burgerscholen, gymnasia en lycea. Deel IB, Algemene en theoretische scheikunde*. Vijfde druk. J. B. Wolters, Groningen—Batavia, 1939, 15 × 24 cm, 204 pp., f 140, geb. f 1.60.
- Dr. S. C. Bokhorst, *Leerboek der scheikunde ten dienste van hogere burgerscholen, gymnasia en lycea. Derde deel B, Koolstofchemie, derde druk, + Werkboekje*. J. B. Wolters, Groningen—Batavia, 1939, 15 × 24 cm, 132 pp., f 1.70, geb. f 1.90.
- Bulletin de la Fédération Internationale Pharmaceutique, 19e année, No. 2, 1938, 20e année, No. 1, 1939, 20e année No. II A, 1939. Secrétariat Général, Leyde, 16 × 24 cm, 75, 95 en 67 pp., abonnement, f 5.— per jaar.
- D. Chalonge, G. Défardin et J. Terrien, J. Baillaud, A. Bayle, *Les courbes spectrales étalons*. Ed. de la Revue d'Optique et Instrumentale, 3 et 5 Boulevard Pasteur, Paris 15e, 1937, 16 × 24 cm, 28 pp., frs. 8.—.

- W. J. Dilling, *The Pharmacology and Therapeutics of the Materia Medica*. (Formerly "Materia Medica & Therapeutics"). 15th ed. Cassell & Co., Ltd., London, 1938, 13 × 20 cm, 600 pp., 10 s. 6 d. net.
- Directory of Paper Makers, 1939. Marchant Singer & Co., Publ., London, 1939, 20 × 27 cm, XIX + 299 pp., 5 s. 9 d.
- J. Doeksen, *Verslagen van de Technische Tarwe-Commissie. XII: De tarwe-galmuggen in Nederland*. Gebr. Hoitsema, Groningen, 1938, 16 × 24 cm, 52 pp.
- L. R. M. Feltham, *Manucaol. Its value as a colloidal stabiliser for ice cream and similar frozen products*. The Sole British Distributors, G. Havinden, London, 1939, 12 × 18 cm, 24 pp., 1 s.
- C. H. Fischer, *Carburation and carburettors*. Chapman and Hall, Ltd., London, W.C. 2, 1939, 14 × 22 cm, 316 pp., 132 fig., 18 s. net.
- A. J. Northam and S. G. Byam, *Color in rubber*, Report No. 38—10. E. I. du Pont de Nemours & Co., Inc., Wilmington, Delaware, 1938, 16 × 24 cm, 32 pp.
- Ost-Rassow, *Lehrbuch der chemischen Technologie*. 21. Auflage. Dr. Max Jänecke Verlagsbuchhandlung, Leipzig, 1939, 16 × 24 cm, 1034 pp., 360 Abb., 15 Tafeln, RM. 19.—, geb. RM. 19.80.
- C. van Rossem, *Empirische zekerheid en noodzakelijkheid*. W. P. van Stockum & Zoon, den Haag, 1939, 15 × 25 cm, 10 pp.
- W. Schlenk Jr., *Organische Chemie. Sammlung Göschen Band 38. Zweite Auflage*. W. de Gruyter & Co., Berlin, 1939, 11 × 16 cm, 224 pp., 17 Fig., RM. 1.62.
- K. Schiebl, *Wärmewirtschaft in der Zuckerindustrie, mit einem Beitrag: Fr. Bošnjaković, Zucker-Wasser-Diagramme und ihre Anwendung. Wärmelehre und Wärmewirtschaft in Einzeldarstellungen, Band 2*. Th. Steinkopff, Dresden und Leipzig, 1939, 15 × 23 cm, 200 pp., 83 Abb., 50 Tabb., Ausland: RM. 9.38, geb. RM. 10.50.
- B. W. Scribner, *Summary report of research at the national bureau of standards on the stability and preservation of records on photographic film*. U.S. Government Printing Office, Washington 1939, 15 × 23 cm, 17 pp. \$ 0.10.
- A. Slooff, *Het bepalen van chloor, broom en jodium in organische verbindingen door hydreeering*. N.V. W. D. Meinema, Delft, 16 × 24 cm, 68 pp., f 1.90.
- Prof. Dr. R. Strebing, *Praktikum der qualitativen chemische Analyse, einschliesslich Mikro- und Tüpfelreaktionen*. Fr. Deuticke, Wien, 1939, 14 × 22 cm, 154 pp., 23 Abb., 4 Tabb., RM. 6.—.
- F. Warner, *Oilsilk. Its manufacture and uses*. Harlequin Press Co., Ltd., 1939, 13 × 19 cm, 72 pp., 4 s. 6 d. net.

CORRESPONDENTIE ENZ.

Een onzer lezers schrijft, dat volgens zijn ervaring in vele huizen in den herfst, voordat er gestookt wordt, een lichte schimmelreuk wordt opgemerkt. afkomstig van karpetten en meubelstoffen. Hij vraagt, of er een ander middel daartegen bestaat dan drooghouden, bijv. een stof, die de schimmel doodt. Bestaat er literatuur op dit gebied?

VRAAG EN AANBOD.

Plaatsing geschiedt alleen voor leden der Nederl. Chem. Vereeniging.

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

Ter overneming gevraagd:

H. Ulich, *Chemische Thermodynamiek*. Chem. Zentr. 1937—38; ev. vroegere dln. Z. angew. Chem. 1888—98 en 1935—38. Rec. trav. chim. 1931—39, ev. vroegere dln. Helv. Chim. Acta. Z. anal. Chem. dl. 1—20, 1862—81. Fettchem. Umschau. Beilstein, Handb. org. Chem.

Ter overneming aangeboden:

Electr. droogstoof m. temp. regulatie; fabr. Heraeus (Hanau). Chem. Zentralblatt 1922. H. W. Bakhuis Roozeboom, *Die heterogenen Gleichgewichte - vom Standpunkte der Phasenlehre, I* (1901), 221 pp. H. T. S. Britton, *Hydrogen ions*, 1929, 515 pp. E. Mislowitz, *Die Bestimmung der Wasserstoffionenkonzentration*, 1928, 378 pp.

- Kopaszewski, Les ions d'hydrogène, 1926, 322 pp.
 E. Darmais, Leçons sur la conductibilité des électrolytes, 1929, 145 pp.
 R. Kremann, Mechanische Eigenschaften flüssiger Stoffe, 1928, 598 pp.
 N. R. Dhar, The chemical action of light, 1931, 521 pp.
 R. O. Griffith and A. McKeown, Photoprocesses in gaseous and liquid systems, 1929, 691 pp.
 G. B. Kistiakowsky, Photochemical processes, 1928, 270 pp.
 J. Plotnikow, Allgemeine Photochemie, 1920, 729 pp.
 S. E. Sheppard, Photo-chemistry, 1914, 461 pp.
 H. W. Vogel, Photochemie, 5. Aufl., 1906 376 pp.
 J. H. Yoe, Photometric chem. analysis: nephelometry, 1929, 337 pp.

De opgaaf van het aangeboden en gevraagde wordt tweemaal geplaatst. Wenscht 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.

Economische Berichten.

Nadere inlichtingen verstrekt het Bureau der Vereeniging van de Nederlandsche Chemische Industrie, Laan Copes van Cattenburch 16, Den Haag¹⁾.

Britsch Malakka (Straits Settlements).*

Deviezencontrole. Met ingang van 13 September j.l. is het recht van aan- en verkoop van goud, deviezen en vreemd geld bij uitsluiting toegekend aan 4 Britsche banken, de z.g. „Authorised Dealers”, die zich moeten houden aan de officieel vastgestelde koersen. Voor alle transacties is noodig een voorafgaande vergunning van den „Foreign Exchange Controller”. Ten aanzien van de Ned.-Indische valuta zijn uitzonderingsbepalingen getroffen met het oog op het groote belang van een zooveel mogelijk ongestoorden handel in Nederlandsch-Indische producten.

Duitschland.*

Betalingsverkeer met het buitenland. Thans geldt de bepaling, dat geen betalingen meer mogen geschieden in vrije deviezen (ook niet krachtens een betalingsovereenkomst) aan personen of ten gunste van personen, die wonen of gevestigd zijn in het Ver. Koninkrijk van Groot-Britannië en Noord-Ierland met koloniën, bezittingen, protectoraten en mandaatgebieden, in Australië, Canada, Unie van Z.-Afrika, Nieuw-Zeeland, Britsch-Indië en Irak; in Frankrijk met koloniën, protectoraats- en mandaatsgebieden, alsmede in Egypte incl. de Soedan. Aan personen in neutrale landen mogen geen betalingen in vrije deviezen plaatsvinden, wanneer het bekend is, dat degene, die de betaling zal ontvangen, een onderdaan is van één der hiervoor genoemde landen of de onderneming, voor wie de betaling bestemd is, geleid wordt door onderdanen van één der genoemde landen.

Griekenland.*

Zwavel, kopersulfaat. De invoer en de verkoop van kopersulfaat en zwavel is uitsluitend toegestaan aan de Banque Agricole de Grèce.

Groot-Britannië.

Certificaten van oorsprong. Op grond van de „Import (Certificates of Origin and Interest) Order”, 1939, van 26 Oct. j.l., mogen sedert 2 November j.l. goederenzendingen uit een aantal landen, waaronder Nederland, slechts in Gr.-Britannië worden ingevoerd, indien zij vergezeld zijn van een certificaat van oorsprong volgens voorgeschreven model, dat gelegaliseerd is door een Britsch consulaire ambtenaar en waarin is opgenomen de verklaring, dat niet meer dan 25% van den kostprijs atkomstig is van arbeid of grondstoffen van den vijand.

Dit voorschrift is niet van toepassing op: 1e. goederen, ingevoerd met een vergunning van den Board of Trade op grond van de „Trading with the Enemy Act”, 2e. goederen, welke zijn opgesomd in een bij de „Order” gevoegde lijst, waarop o.a. voorkomen: voedingsmiddelen, ook voor dieren, eenige metalen en ertsen, hout, diverse textielgrondstoffen, ruwe rubber, rubberafval en geregenereerde rubber, eenige meststoffen, looistoffen en -extracten, transitigoederen en aan de Regeeringsdepartementen geadresseerde goederen.

Nederland.

*Distributie van aceton.** De Ned. Stcrt. van 31 October j.l. bevat een beschikking van den Minister van Economische Zaken, waarbij aceton wordt verklaard tot distributiegoed. Het Bestuur van het Rijksbureau voor Chemische Producten, Bezuidenhoutseweg 64, te 's-Gravenhage, is belast met de uitvoering der regeling.

Fabrikanten, importeurs, industriële verbruikers, grossiers en handelaren, behalve detaillisten, zooals apothekers en drogisten, moeten binnen 3 dagen na de inwerkingtreding der beschikking schriftelijk bij genoemd Rijksbureau inschrijvingsformulieren aanvragen. Aan niet-ingeschrevenen zullen in het algemeen geen vergunningen tot het aangaan van transacties in aceton kunnen worden verleend.

Gedurende een termijn van 14 dagen na den datum van in werking treding der beschikking waren echter normale leveranties nog zonder deze vergunning mogelijk.

Ondernemingen, die aceton voorhanden of in voorraad hebben, waren verplicht daarvan schriftelijk opgave te doen vóór 8 November j.l. Van iedere vermeerdering van de voorraden kan opgave verlangd worden, terwijl ook ondernemingen, die niet inschrijfplichtig zijn, verplicht kunnen worden tot het doen van dergelijke opgaven.

De beschikking is in werking getreden met ingang van 1 November j.l.

*Sectie Koolteer.** Bij Ministerieele Beschikking van 2 dezer wordt aan alle bij de sectie Koolteer van het Rijksbureau voor Chemische Producten ingeschreven ondernemingen tot nader order vrijstelling verleend van de verplichting tot opgave van elke vermeerdering harer voorraden binnen 2 dagen na den dag, waarop de vermeerdering plaats vond, zoodat volstaan kan worden met de maandelijksche opgaven, zooals tot dusver gebruikelijk was.

*Sectie Pyriet en Zwavelzuur.** De dispensatie voor ingeschrevenen bij de Sectie Pyriet en Zwavelzuur van het Rijksbureau voor Chemische Producten tot het koopen, verkoopen of afleveren van normale hoeveelheden pyriet en zwavelzuur door en aan geregelde afnemers, alsmede tot het bewerken, verwerken, doen bewerken, doen verwerken, gebruiken of verbruiken van normale hoeveelheden pyriet en zwavelzuur is verlengd tot 1 December a.s.

*Kunstmest.** De normen, waarnaar de toewijzingen voor kunstmeststoffen kunnen worden vastgesteld, zijn door het Kunstmest-Distributie-Bureau aan de provinciale voedselcommissarissen medegedeeld.

In de komende weken zullen de land- en tuinbouwers dus de toewijzingen met de daarbij behorende kunstmestbonnen in ontvangst kunnen nemen. Men weet dan, op welke hoeveelheden kunstmeststoffen men voor het loopende bemestingsjaar zal kunnen rekenen.

De normen wisselen naar de bestemming van het land (bouwland, grasland enz.) en naar de verschillende grondsoorten, terwijl de normen voor den tuinbouw verschillen naar den aard der cultures.

Voor den landbouw varieeren de normen voor het bouwland van 100 tot 120 kg zuivere stikstof (N) per ha van 70 tot 100 kg zuiver fosforzuur (P_2O_5) per ha en van 80 tot 150 kg zuivere kali (K_2O) per ha. Voor het grasland zijn deze cijfers 100 tot 120 kg stikstof (N), 40 tot 60 kg fosforzuur (P_2O_5) en 20 tot 80 kg kali (K_2O).

De reeds ontvangen of bij een „Voorloopige toewijzing” verstrekte hoeveelheden worden bij de uit te schrijven „Toewijzing I” in mindering gebracht.

Binnenkort zal een nadere regeling getroffen worden ten behoeve van de tuinen van particulieren (moestuinen, volkstuinten, siertuinen, e.d.), opdat ook zij de noodige kunstmeststoffen kunnen verkrijgen. De thans bestaande regeling geldt slechts voor hen, die het land- of tuinbouwbedrijf als hun beroep uitoefenen.

*Spiritus.** Blijkens een mededeeling in de Stcrt. van 6 dezer, No. 217, is tot nader te bepalen datum aan handelaren in en verwerkers van spiritus vrijstelling verleend van de verplichting tot opgave van hun voorraden aan de sectie Spiritus van het Rijksbureau voor Chemische Producten, indien hun door genoemde sectie daartoe geen formulieren zijn of worden toegezonden.

De Stcrt. van 7 dezer bevat een mededeeling waarbij de Directeur van genoemde sectie den dispensatie-termijn voor normale transacties in spiritus heeft verlengd tot 28 November a.s.

¹⁾ De met * gemerkte berichten zijn ontleend aan gegevens, verstrekt door den Economischen Voorlichtingsdienst van het Departement van Economische Zaken.