

# CHEMISCH WEEKBLAD

ORGAAN VAN DE NEDERLANDSCHE CHEMISCHE VEREENIGING

Redactie-Commissie: Dr. C. A. Lobry de Bruyn, voorzitter, Dr. T. van der Linden, secretaris, Ir. J. G. Hoogland, Prof. Dr. J. A. A. Ketelaar, Prof. Dr. Jan Smit en Prof. Dr. J. P. Wibaut.

Verantwoordelijk Redacteur: Dr. T. VAN DER LINDEN, 's-Gravenhage, tel. 721636.

Redactie-bureau: 's-Gravenhage, van Alkemadelaan 9, telefoon 776480.

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

INHOUD: Mededeeling van het Algemeen Bestuur. — Mededeelingen van het Secretariaat. — Agenda van Vergaderingen. — Onderlinge hulpverlening van wetenschappelijke laboratoria. — Sectie voor analytische en microchemie. — Dr. C. M. van Battum, Berekening van homogene evenwichten met behulp van statistische methodes. II. Drs. H. van Genderen en Dr. M. van Eekelen, De internationale eenheid voor vitamine A en de bruikbaarheid van het internationale standaard-preparaat. — Boekaankondigingen. — Chemische Kringen. — Personalia. — Correspondentie. — Sectie voor Kolloïdchemie. — Oproep voor het Analystexamen Diploma C, te houden in Juni—Juli 1943. — Aangeboden betrekkingen, werk, subsidies, enz. — Vraag en Aanbod.

## Mededeeling van het Algemeen Bestuur.

Het Rijksbureau voor de Grafische Industrie heeft in opdracht van den Rijkscommissaris voor het bezette Nederlandsche gebied en ingevolge Beschikking van het Departement van Volksvoorlichting en Kunsten aan den uitgever van ons blad medegedeeld, dat het Chemisch Weekblad met ingang van 1 Mei 1943 éénmaal per maand moet gaan verschijnen. Door het Algemeen Bestuur zijn stappen ondernomen ter verkrijging van een herziening van dit besluit.

Wij verzoeken onzen donateurs, leden en andere lezers van ons blad niet te reclameeren, indien zij het Weekblad niet op den gewoonlijk daartoe bestemden tijd ontvangen.

Namens het Algemeen Bestuur,  
De Secretaris.

## MEDEDEELINGEN VAN HET SECRETARIAAT DER NEDERLANDSCHE CHEMISCHE VEREENIGING

(Van Alkemadelaan 9, 's-Gravenhage, telefoon 776480, postrekening 7680).

### Toegetreden als donateur:

G. Krooshof, Wasch- en Reinigingsmiddelenfabriek, den Haag, Breitnerlaan 146.

### Nieuwe leden.

Het in het Chemisch Weekblad van 6 Maart onder no. 106 genoemde candidaat-lid is thans aangenomen als gewoon lid.

### Candidaat-leden.

118: Röed (H. Andersen), apotheker, Amsterdam, Zach. Janzenstraat 56 boven; voorgesteld door Mevrouw Prof. Dr. C. G. van Arkel te Amsterdam en Dr. T. van der Linden, den Haag.

119: Eyk (Dr. B. J. van), Amsterdam-W., Vondelstraat 17, leeraar a. h. Barlaeus gymnasium; voorgesteld door Prof. Dr. J. A. A. Ketelaar en Ir. R. N. M. A. Malotau, beiden te Amsterdam.

120: Swerissen (Ir. H. Th.), Voorburg, Vronesteyn 22; voorgesteld door Dr. G. L. Voerman en Dr. T. van der Linden, beiden den Haag.

121: Govaert (Prof. Dr. F.), ap., Gent (België), Borluutstraat 14; voorgesteld door Mr. Drs. J. Alingh Prins en Dr. T. van der Linden, beiden den Haag.

## VERBETERINGEN EN AANVULLINGEN VAN DE LEDENLIJST 1941.

- Blz. 26: Bedding (Ir. W. C.), Amsterdam-Z., Corellistraat 14, dir. N.V. Holl. Melksuikerfabriek.  
 „ 27: Berger (Drs. F. J.), Delft, Spoorsingel 25.  
 „ 33: Brouwer (Dr. Th.), den Haag, Thomsonlaan 221.  
 „ 53: Hullemann (H.), chem. stud., Steenwijk, Tukscheweg 44.  
 „ 80: Rowaan (Dr. P. A.), Groningen, van Royenlaan 6.  
 „ 78: Renema (Drs. J.), Leeuwarden, Röntgenstraat 15, chem. Lijempf.  
 „ 97: Werner (Ir. H. J.), den Haag, Bankastraat 104.  
 „ 99: Wit (Ir. L. F. de), Hillegersberg, C. N. A. Looslaan 18.

Dr. T. VAN DER LINDEN,  
den Haag, telefoon 721636 (na 5 uur n.m.).

## Agenda van Vergaderingen.

- 8 Mei. Nederlandsche Natuurkundige Vereeniging (Delft): Wetenschappelijke vergadering. Voor het volledige programma zie Chem. Weekblad, pg. 193.  
 13 „ Haagsche Chemische Kring (den Haag): Dr. T. van Lohuizen, Het energieprobleem van zon en sterren. Zie Chem. Weekblad, pg. 227.  
 14 „ Bond voor Materialenkennis (Hengelo): Prof. Dr. Ir. W. F. Brandsma, Warmtebehandeling van ijzer en staal. Zie Chem. Weekblad, pg. 216.  
 19 „ Gooische Chemische Kring (Hilversum): Dr. M. G. J. Beets, Organische katalysatoren als fermentmiddelen. Zie Chem. Weekblad, pg. 227.  
 20 „ Derde lezing van Dr. P. H. Hermans, De heden-daagsche stand van het wetenschappelijke cellulose-onderzoek. Zie Chem. Weekblad, pg. 131 en 191.

## Onderlinge hulpverlening van wetenschappelijke laboratoria. \*)

### Aanvrager:

Rubber-Stichting,  
Poortlandlaan 134, Delft.

### Gevraagde:

Een roteerende olievacuumpomp met een capaciteit van 5 m<sup>3</sup> per uur en een vacuum van 0.1 mm of minder.

Gemeente Apotheek  
's-Gravenhage, Zuidwal 60.

Palladiumdraad of -blik  
(2 g).

## Sectie voor Analytische en Microchemie.

De sectie zal tijdens de zomervergadering bijeenkomen. Denen, die een voordracht willen houden, wordt verzocht zich op te geven bij den secretaris-penningmeester Dr. W. Meijer, van Alkemadelaan 340, 's-Gravenhage.

Contributie-inning. Voor de eerstvolgende periode bedraagt de contributie f 2.—. Verzoekt dit bedrag te storten op postrekening no. 105111 van den secretaris-penningmeester.

\*) Voor de bedoeling van deze rubriek zie men het Chem. Weekblad van 26 September 1942, blz. 505.

541.122.4.001.2

## BEREKENING VAN HOMOGENE GASEVENWICHTEN MET BEHULP VAN STATISTISCHE METHODEN. II.

door

C. M. VAN BATTUM.

## § 1. Inleiding.

Een vorige maal <sup>1)</sup> hebben we voor de vrije energie van een gas, bij hoge temperatuur en lagen druk de betrekking afgeleid:

$$F = -kNT \ln \sum_r g_r e^{-\varepsilon_r/kT} + kNT (\ln N - 1). \quad (1)$$

waarin  $N$  het aantal moleculen, waaruit het gas bestaat,  $\varepsilon_r$  de energie van het molecuul, en  $g_r$  de ont-aardingsgraad van een eigentoestand met energie  $\varepsilon_r$ . De sommatie moet uitgestrekt worden over alle mogelijke energieën  $\varepsilon_r$ .

Laten we nu allereerst nagaan, met welke energieën  $\varepsilon_r$  we bij een molecuul te maken krijgen. Een molecuul kan energie bezitten in de volgende vier vormen (aangezien we uitsluitend met verdunde gassen te maken krijgen, zullen we de tengevolge van de aanwezigheid van van der Waals-krachten optredende potentieele energie van een molecuul niet beschouwen):

- 1e. Translatie-energie van het zwaartepunt.
- 2e. Rotatie-energie om het zwaartepunt.
- 3e. Energie van de inwendige moleculbeweging (nl. de energie van de vibraties der atomen om hun evenwichtsstand, en de rotatie-energie van deelen van het molecuul t.o. van elkaar).
- 4e. Electronen-energie, d.w.z. energie van de electronen-configuratie.

We moeten allereerst de vraag onder de oogen zien, of deze vier energievormen van elkaar onafhankelijk zijn, d.w.z. of we de energie van één molecuul kunnen schrijven als som van de translatie-energie, rotatie-energie, energie van de inwendige moleculbeweging en electronen-energie. Dit nu is in 't algemeen niet het geval. Men kan alleen met zekerheid zeggen, dat de translatie-energie geen functie is van de drie andere energievormen. Als eerste benadering kunnen we voorloopig aannemen, dat alle vier de energievormen onafhankelijk van elkaar behandeld mogen worden. Later zullen we nagaan, in hoeverre het noodig is, correcties aan te brengen. Tengevolge van onze onderstelling kunnen we de totale toestandssom schrijven als product van vier toestandssommen:

$$Q = \sum_r g_r e^{-\varepsilon_r/kT} = \left[ \sum_t g_t e^{-\varepsilon_t/kT} \right] \cdot \left[ \sum_j g_j e^{-\varepsilon_j/kT} \right] \cdot \left[ \sum_n g_n e^{-\varepsilon_n/kT} \right] \cdot \left[ \sum_i g_i e^{-\varepsilon_i/kT} \right]$$

translatie                      rotatie                      inwendige mol. beweging                      electronen

Daar in de uitdrukking voor de vrije energie de logarithme van  $Q$  optreedt, valt de vrije energie uit-

een in vier termen, die we zullen aanduiden met de symbolen:  $F_{tr}$ ,  $F_{rot}$ ,  $F_{inv}$  en  $F_{el}$ .

We zullen nu achtereenvolgens de vier bijdragen tot de vrije energie in iets gewijzigde volgorde bespreken.

## § 2. De translatie-energie.

We veronderstellen, dat de wisselwerking der moleculen verwaarloosbaar is, hetgeen bij hoge temperatuur en lagen druk altijd geoorloofd is. Onder die omstandigheid komt de berekening van de translatie-energie van een molecuul neer op het welbekende probleem, de energie-eigenwaarden te berekenen voor een massapunt, dat opgesloten is in een veld-vrije ruimte, begrensd door volkomen vaste, elastische wanden, die een rechthoekig parallelepipedum vormen. De behandeling van dit probleem met behulp van de quantumtheorie, levert voor de eigenenergieën de waarden:

$$\varepsilon_{p,q,r} = \frac{h^2}{8m} \left[ \frac{p^2}{a^2} + \frac{q^2}{b^2} + \frac{r^2}{c^2} \right] \quad (2)$$

Hierin zijn  $p$ ,  $q$  en  $r$  quantumgetallen, die iedere geheele waarde, grooter dan nul, kunnen aannemen,  $a$ ,  $b$  en  $c$  zijn de ribben van het rechthoekig parallelepipedum,  $m$  is de massa van het molecuul en  $h$  de constante van Planck.

De niveaus  $\varepsilon_{p,q,r}$  zijn enkelvoudig, dus  $g_{p,q,r} = 1$ . We moeten nu bepalen:

$$\sum_{p,q,r} e^{-\varepsilon_{p,q,r}/kT} = \sum_p e^{-\frac{h^2 p^2}{8m kT a^2}} \sum_q e^{-\frac{h^2 q^2}{8m kT b^2}} \sum_r e^{-\frac{h^2 r^2}{8m kT c^2}} \quad (3)$$

Stellen we  $h^2/8m kT a^2$  gelijk aan  $x$ , dan moeten wij dus bepalen:  $\sum_{p=1}^{\infty} e^{-xp^2}$ . Nu is bij hoge temperatuur  $x \ll 1$ , hetgeen directe sommatie uiterst bezwaarlijk maakt.

We bedienen ons daarom van een kunstgreep; we schrijven nl.:

$$\sum_{p=1}^{\infty} e^{-xp^2} = \frac{1}{2} \sum_{p=-\infty}^{\infty} e^{-xp^2} - \frac{1}{2} = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\pi}{x}} \sum_{s=-\infty}^{\infty} e^{-\frac{2\pi^2}{x} s^2} - \frac{1}{2} \quad (4)$$

De laatste overgang staat bekend als de transformatie van Cauchy-Poisson. We hebben nu bereikt, dat de kleine factor  $x$  in den noemer van den exponent voorkomt. Dit heeft tengevolge, dat de nieuwe reeks buitengewoon snel convergeert, en wel in die mate, dat we kunnen volstaan met den term  $s = 0$ . We krijgen dus:

$$\sum_{p=1}^{\infty} e^{-xp^2} \approx \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\pi}{x}} - \frac{1}{2} = a \sqrt{\frac{2\pi m kT}{h^2}} - \frac{1}{2} \approx a \sqrt{\frac{2\pi m kT}{h^2}} \quad (5)$$

met verwaarloozing van den term  $-\frac{1}{2}$  <sup>2)</sup> 3).

<sup>2)</sup> De fout in deze formule, bij verwaarloozing van den term  $-\frac{1}{2}$ , is zelfs voor  $H_2$  bij een temperatuur van  $1^\circ K$  en  $a$  gelijk aan  $10^{-2}$  cm totaal verwaarloosbaar, nl. minder dan  $10^{-3}\%$ .

<sup>3)</sup> Bij Kassel (Chem. Rev. 18, 279 (1936)) staat inplaats van den term  $-\frac{1}{2}$  de term  $+\frac{1}{2}$ ; dit is een gevolg van het feit, dat Kassel bij vergissing de sommatie laat beginnen bij  $p = 0$ , inplaats van  $p = 1$ .

<sup>1)</sup> Zie: Berekening van homogene gasevenwichten. I. Chemisch Weekblad 40, 207 (1943).

Voor de andere factoren in (3) vindt men analoge uitdrukkingen; we krijgen tenslotte voor de translatiesom:

$$\sum_{p, q, r} e^{-\epsilon_{p, q, r}/kT} = abc \left( \frac{2\pi m kT}{h^2} \right)^{3/2} = V \left( \frac{2\pi m kT}{h^2} \right)^{3/2} \quad (6)$$

waarin:  $V = abc$  het volume voorstelt van de ruimte, waarin zich het gasmolecuul bevindt. Voor de vrije energie der translatie vinden we zodoende:

$$F_{tr} = -kNT \ln V \left( \frac{2\pi m kT}{h^2} \right)^{3/2} + kNT \ln \frac{N}{e} = -kNT \ln \frac{eV}{N} \left( \frac{2\pi m kT}{h^2} \right)^{3/2} \quad (7)$$

Met behulp van (7) zijn we nu in staat, de grootte  $k$  te bepalen, nl. door differentiatie van (7) ontstaat:

$$p_{gas} = - \left( \frac{\partial F}{\partial V} \right)_{T, N} = \frac{kNT}{V} \quad (8)$$

vergelijking van (8) met de wet van Boyle-Gay, Lussac geeft voor  $k$  de waarde:  $k = R/N_{\text{Avogadro}} = 1.38 \cdot 10^{-16}$  erg/graad, dus  $k$  is de constante van Boltzmann.

Voor de translatie-entropie van een mol. gas vinden we:

$$S_{tr}(p, T) = - \left( \frac{\partial F_{tr}}{\partial T} \right)_{V, N} = \frac{5}{2} R \ln T - R \ln p + \frac{5}{2} R + R \ln (2\pi m)^{3/2} k^{5/2} h^{-3} \quad (9)$$

De term  $S_{tr}(1,1)$ , die men krijgt als men in (9)  $p$  gelijkstelt aan 1 atmosfeer, en  $T$  gelijkstelt aan  $1^\circ \text{K}$  is dus:

$$S_{tr}(1,1) = R \left[ \frac{3}{2} \ln M - 1.162 \right] \quad (10^4)$$

waarin  $M$  het moleculair gewicht van het gas voorstelt.

Uit vergelijking (10) kunnen we de conclusie trekken, dat analoge verbindingen van isotope elementen in chemisch gedrag kunnen verschillen.

### § 3. De elektronen-energie.

In een atoom of molecuul zijn toestanden met allerlei energieën mogelijk, die onderling verschillen, doordat de elektronen in allerlei „banen” kunnen lopen. Wil men deze energieniveaux leren kennen, dan moet men onderzoeken, welke spectraallijnen het atoom of molecuul uitzendt, wanneer een electron van een „baan” met hogere energie overgaat naar een „baan” met lagere energie. Is de frequentie van de uitgezonden spectraallijn  $\nu$ , dan vindt men de energieniveaux uit een reeks van z.g. frequentievoorwaarden:

$$h\nu = E_2 - E_1 = \Delta E$$

<sup>4</sup>) Deze uitdrukking kan blijkbaar wel eens negatief worden, dit komt, doordat  $S(1,1)$  een rekengrootte is, die in geenendeel de betekenis heeft van de werkelijke translatie-entropie bij  $p=1$  atmosfeer en  $T=1^\circ \text{K}$ . Willen we de werkelijke translatie-entropie bij  $1^\circ \text{K}$  berekenen, dan mogen we bovenstaande formule (1), die voor hooge temperatuur geldt, niet meer gebruiken.

Uit het onderzoek der spectra, blijkt, dat het verschil in energie tusschen den grondtoestand en den eersten aangeslagen toestand van een molecuul, meestal van de orde van grootte is van 4 electronvolt, of meer. Nu is  $kT$  in e.V. (= Electron Volt) uitgedrukt, gelijk aan  $8.6 \cdot 10^{-5} T$ . De verhouding  $\Delta E/kT$ , is dus van de orde  $10^5/2T$ . Werken we bij temperaturen tot  $\approx 1000^\circ \text{K}$ , dan wordt de term  $e^{-\epsilon_1/kT}$ , die in de toestandssom optreedt, zoo klein in vergelijking met  $e^{-\epsilon_0/kT}$ , dat we haar bijdrage geheel kunnen verwaarlozen. Hetzelfde geldt natuurlijk in versterkte mate voor de hogere aangeslagen toestanden. Onder deze omstandigheden kunnen we voor  $F_{el}$  schrijven:

$$F_{el} = -kNT \ln \sum_i g_i e^{-\epsilon_i/kT} = -kNT \ln g_0 e^{-\epsilon_0/kT} = N\epsilon_0 - kNT \ln g_0 \quad (11)$$

Hierin is  $\epsilon_0$  de energie van het molecuul in den grondtoestand en  $g_0$  is de bijbehorende degeneratiegraad. Voor de entropie vinden we:

$$S_{el} = - \left( \frac{\partial F_{el}}{\partial T} \right)_N = kN \ln g_0.$$

Er zijn eenige moleculen en atomen bekend, waarvoor het energieverval tusschen grond- en eersten aangeslagen toestand voldoende klein is, om bij te dragen in de toestandssom. Voorbeelden hiervan zijn:  $\text{Ti}$ ,  $\text{Cl}$ ,  $\text{Br}$ ,  $\text{K}$ ,  $\text{Na}$ ,  $\text{O}_2$ , en  $\text{NO}$ .

Doet dit geval zich voor bij atomen, dan voegt men in de toestandssom eenvoudig een tweede term toe (aangegeven met index 1), die den eersten aangeslagen toestand verantwoordt. Men krijgt dan

$$F_{el} = -kNT \ln \left[ g_0 e^{-\epsilon_0/kT} + g_1 e^{-\epsilon_1/kT} \right] = N\epsilon_0 - kNT \ln \left[ g_0 + g_1 e^{-\Delta\epsilon/kT} \right] \quad (12)$$

waarin  $\Delta\epsilon$  het verschil in energie tusschen grondtoestand en eersten aangeslagen toestand, en  $g_1$  de degeneratiegraad van den eersten aangeslagen toestand is.

Doet hetzelfde geval zich voor bij moleculen ( $\text{O}_2$ ,  $\text{NO}$ ), dan kan men deze procedure niet zonder meer toepassen, daar bijv. voor  $\text{O}_2$  en  $\text{NO}$ , de elektronenniveaux en rotatieniveaux, streng genomen, niet gescheiden mogen worden behandeld. Hierop komen we later nog terug. (Par. 5.)

### § 4. De energie van de inwendige moleculbewegingen.

#### A. De vibratie-energie voor twee-atomige moleculen.

De potentiaalcurve, die de wisselwerking weer geeft tusschen de twee atomen, heeft de gedaante als in fig. 1 is weergegeven. Beschouwen we voorloopig alleen kleine uitwijkingen uit den evenwichtsstand, dan is het mogelijk de wisselwerkingsenergie  $U(r)$  in een reeks van Taylor te ontwikkelen:

$$U(r) = U(r_0) + \frac{r-r_0}{1!} \left( \frac{dU}{dr} \right)_{r=r_0} + \frac{(r-r_0)^2}{2!} \left( \frac{d^2U}{dr^2} \right)_{r=r_0} + \dots \quad (13)$$

Hierin is  $r_0$  de evenwichtsafstand der 2 atomen. We kiezen ons nulniveau zoodanig, dat  $U(r_0) = 0$  is, daar, gezien de beteekenis van  $r_0$ , ook  $(dU/dr)_{r=r_0}$  gelijk is aan nul, kunnen we in eerste benadering schrijven:

$$U = c(r - r_0)^2 \quad (14)$$

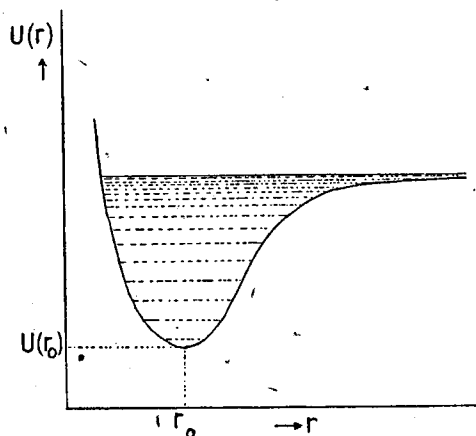


Fig. 1.

(hierin is  $c$  een constante).

Een oscillator, waarvoor de potentieele energie door (14) gegeven is, noemt men een *harmonische oscillator*. Voor de energie-eigenwaarden levert de quantumtheorie de waarden:

$$\epsilon_n = \left(n + \frac{1}{2}\right) h\nu, \quad n = 0, 1, 2, 3 \dots \quad (15)$$

waarin de eigenfrequentie  $\nu$  bepaald wordt door de „kracht”, waarmee de atomen elkaar aantrekken, en waarin  $\frac{1}{2} h\nu$  de z.g. „nulpuntsenergie” is. Ieder niveau  $\epsilon_n$  is enkelvoudig, dus  $g_n = 1$ . Substitueert men (15) in de uitdrukking voor  $F$ , dan vindt men:

$$\begin{aligned} F_{\text{vib}} &= -kNT \ln \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\left(n + \frac{1}{2}\right) \frac{h\nu}{kT}} = - \\ &= -kNT \ln \left[ e^{-\frac{h\nu}{2kT}} \left(1 - e^{-\frac{h\nu}{kT}}\right)^{-1} \right] = \\ &= \frac{N}{2} h\nu + kNT \ln \left(1 - e^{-\frac{h\nu}{kT}}\right) \quad (16) \end{aligned}$$

De hier verkregen benadering voor  $F_{\text{vib}}$  is grof. We hebben nl. stilzwijgend verondersteld (gezien onze sommatie over  $n$  van 0 tot  $\infty$ ), dat ook voor groote uitwijkingen uit den evenwichtsstand verg. (14) blijft gelden. Dit is niet het geval. Tengevolge hiervan vervalt ook (15); voor groote uitwijkingen uit den evenwichtsstand zijn de vibratieniveaux niet meer aequidistant, maar zij vertoonen een convergentiegrens (dissociatie van het molecuul), zooals in fig. 1 is aangegeven.

Een betere uitdrukking voor de vrije energie kan men vinden, door in (13) de hoogere machten van  $(r - r_0)$  in rekening te brengen (anharmoniecorrecties). Men vindt dan voor de eigenenergie van het vibreerende molecuul:

$$\begin{aligned} \epsilon_n &= A_1 \left(n + \frac{1}{2}\right) + A_2 \left(n + \frac{1}{2}\right)^2 + \\ &+ A_3 \left(n + \frac{1}{2}\right)^3 + \dots \quad n = 0, 1, 2, 3 \dots \quad (17) \end{aligned}$$

De constanten  $A_1, A_2, A_3$ , etc. kan men vinden uit

een analyse van de infrarode spectra waartoe de niveaux  $\epsilon_n$  aanleiding geven<sup>5)</sup>.

Men dient nu de uitdrukking (17) in de toestandsom te substitueeren en te sommeren over  $n$ . We komen op die questie nog even terug, nadat we gezien hebben, op welke wijze de vibratie- en rotatiebewegingen der 2-atomige moleculen elkaar beïnvloeden.

#### B. De vibratie-energie van meeratomige moleculen.

Het is duidelijk, dat de vibratie van meeratomige moleculen een zeer veel ingewikkelder verschijnsel is dan de trilling van twee-atomige moleculen; immers waar in 't laatste geval slechts één trillingsrichting mogelijk was, nl. de richting der kernverbindinglijn, zijn in 't eerste geval meer van dergelijke richtingen aanwezig. We beschouwen nu eerst weer trillingen met kleine uitwijkingen; onder die voorwaarde kan men aantonen, dat iedere vibratie, die het molecuul kan uitvoeren, opgevat kan worden als een superpositie van een aantal harmonische trillingen, de z.g. *normale trillingen*. Voor een niet lineair  $n$ -atomig molecuul bedraagt het aantal van die trillingen  $3n - 6$ , voor een lineair molecuul  $3n - 5$ . Ieder van deze normale trillingen geeft nu in eerste benadering een bijdrage tot de vrije energie, zooals weergegeven is door vergelijking (15). Voor de totale vrije energie krijgen we dan de uitdrukking:

$$F_{\text{vib}} = \sum_i \frac{N}{2} h\nu_i + \sum_i kNT \ln \left(1 - e^{-\frac{h\nu_i}{kT}}\right) \quad (18)$$

Hierin stelt  $\nu_i$  de frequentie voor van de  $i$ de normale trilling.

Op analoge wijze als bij de 2-atomige moleculen, kan men hier correcties aanbrengen voor de anharmonie. De voor ieder molecuul karakteristieke constanten kunnen weer uit de spectraalanalyse gevonden worden.

#### C. De rotatie van deelen van het molecuul t.o. van elkaar.

Als voorbeeld van een molecuul, waarin bepaalde deelen t.o. van elkaar kunnen draaien, beschouwen we het  $C_2H_6$  molecuul. De potentieele energie  $U$  van de twee  $CH_3$ -groepen t.o. van elkaar, kan kwalitatief worden voorgesteld door een periodieke functie van de draaiingshoek  $\omega$  om de verbindinglijn der C-atomen. Deze functie heeft, gezien de drietallige symmetrie van het aethaanmolecuul, de periode  $\frac{2\pi}{3}$ , dus:

$$U = \frac{U_0}{2} (1 - \cos 3\omega)$$

waarin  $U_0$  het maximum der potentieele energie voorstelt, terwijl het minimum gelijk is aan nul.

Bij lage temperatuur ( $kT \ll U_0$ ), zullen de  $CH_3$ -groepen bij constante afstand der C-atomen t.o. van elkaar een trilling uitvoeren, de z.g. torsietrilling (deze is natuurlijk een der normale trillingen), terwijl bij hooge temperatuur ( $kT \gg U_0$ ) de  $CH_3$ -groepen t.o. van elkaar zullen roteeren. Bij een temperatuur,

<sup>5)</sup> Dit geldt alleen voor moleculen, waarbij tijdens de vibratie het dipoolmoment verandert. Voor moleculen als  $H_2, N_2$  etc. moet men deze constanten langs anderen weg bepalen (Raman spectra).

die van de orde  $U_0/k$  is, zal een ingewikkelde beweging optreden.

Wil men de bijdrage van de relatieve beweging der methylgroepen aan de entropie berekenen, dan moet men  $U$  als functie van  $\omega$  kennen. Nu is echter het functioneel verband tusschen  $U$  en  $\omega$  onbekend. Als we ons nu beperken tot lage temperaturen, dan zouden we uitsluitend de frequentie van de torsie-trilling behoeven te kennen. Deze frequentie echter kan niet verkregen worden uit het Raman- noch uit het infrarode spectrum. Men gaat daarom ter bepaling van de bijdrage aan de entropie zoo te werk, dat men de soortelijke warmte van het aethaan over een zeker temperatuurgebied meet, en de uitkomsten vergelijkt met de waarden, die men voor de soortelijke warmte berekent, als men de relatieve draaiing der methylgroepen geheel buiten beschouwing laat. Men is nu in staat, uit het verschil der op deze twee manieren verkregen soortelijke warmten, de entropie-bijdrage der rotatie der  $\text{CH}_3$ -groepen te bepalen.

### § 5. De rotatie-energie.

We zullen de rotatie-energie van een molecuul allereerst beschouwen onder invoering van de volgende vereenvoudigingen:

- 1°. We nemen aan, dat het molecuul een volkomen vast lichaam is.
- 2°. We onderstellen, dat het molecuul geen resulterend „baan”- en „spin”-impulsmoment der elektronen bezit.

Nu kunnen we de volgende mogelijkheden onderscheiden:

- a. Het molecuul heeft twee gelijke hoofdtraagheidsmomenten, terwijl het derde hoofdtraagheidsmoment nul is. Hieronder vallen de twee-atomige en de lineaire meeratomige moleculen.
- b. Het molecuul heeft twee gelijke hoofdtraagheidsmomenten, terwijl het derde hoofdtraagheidsmoment een andere waarde heeft (symmetrische tol). Tot deze categorie behooren de moleculen als  $\text{NH}_3$ .
- c. Het molecuul heeft drie gelijke hoofdtraagheidsmomenten (alzijdig symmetrische- of spherische tol). Dit is, blijkbaar een grensgeval van b. Het komt voor bij  $\text{CH}_4$ .
- d. Het molecuul heeft drie verschillende hoofdtraagheidsmomenten (asymmetrische tol). Tot deze groep behooren de moleculen als  $\text{H}_2\text{CO}$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  etc.

Sub a. Voor de eigenenergieën van dit type rotator levert de quantummechanica de waarden:

$$\epsilon_j = \frac{h^2}{8\pi^2 A} j(j+1), \quad j=0, 1, 2, \dots \quad (19)$$

Hierin is  $j$  het rotatie quantumgetal en  $A$  het traagheidsmoment. Voor den degeneratiegraad  $g_j$  vinden we de waarde  $(2j+1)$ . We moeten nu bepalen:

$$Q = \sum_{j=0}^{\infty} (2j+1) e^{-\frac{h^2}{8\pi^2 A kT} j(j+1)} \quad (20)$$

Ingeval  $h^2/8\pi^2 AkT$  klein is, wordt directe sommatie bezwaarlijk, gezien de langzame convergentie van (20).

Men kan de berekening in dit geval sterk vereenvoudigen door de uitdrukking (20) asymptotisch te ontwikkelen. Dit is het eerst gedaan door Mulholland<sup>6)</sup>. Hij verkreeg met behulp van de residu-stelling de uitkomst:

$$Q \sim \frac{8\pi^2 AkT}{h^2} + \frac{1}{3} + \frac{1}{15} \frac{h^2}{8\pi^2 AkT} + \dots \quad (21)$$

De eerste 3 of 4 termen van deze ontwikkeling geven een uitstekende benadering voor  $Q$ . Men dient echter op te passen, niet te veel termen te nemen, aangezien dergelijke asymptotische ontwikkelingen meestal *divergeeren*, zoodat de nauwkeurigheid van de approximatie met toenemend aantal termen geringer wordt.

Sub b. Uit de berekening van de eigen energieën van een rotator met hoofdtraagheidsmoment  $A$ ,  $A$  en  $C$ , blijkt, dat de energie een functie is van twee quantumgetallen,  $j$  en  $m$ , nl.

$$\epsilon_{j,m} = \frac{h^2}{8\pi^2 A} \left[ j(j+1) + m^2 \left( \frac{A}{C} - 1 \right) \right] \quad (22)$$

Hierin doorloopt  $j$  de waarden 0, 1, 2, etc. en  $m$  de waarden:  $-j, -j+1, \dots, 0, j-1, j$ . Bij ieder paar waarden van  $j$  en  $m$  behooren  $2j+1$  toestanden dus  $g_{jm} = g_j = 2j+1$ . Ter berekening van de vrije energie moet men dus bepalen:

$$Q = \sum_{j,m} g_j e^{-\epsilon_{j,m}/kT} = \sum_{j=0}^{\infty} (2j+1) \sum_{m=-j}^j \exp. \left[ -\frac{h^2}{8\pi^2 AkT} \left\{ j(j+1) + m^2 \left( \frac{A}{C} - 1 \right) \right\} \right] \quad (23)$$

Voor deze functie  $Q$  is door Viney<sup>9)</sup> de asymptotische ontwikkeling gegeven:

$$Q \sim \pi^{1/2} \Theta^{-3/2} e^{\Theta/4} (\sigma+1)^{-1/2} \left[ 1 + \frac{1}{12} \left( \frac{\sigma \cdot \Theta}{\sigma+1} \right) + \frac{7}{480} \left( \frac{\sigma \Theta}{\sigma+1} \right)^2 + \dots \right] \quad (24)$$

hierin is  $\Theta$  een afkorting voor  $h^2/8\pi^2 AkT$  en  $\sigma$  een afkorting voor  $\left( \frac{A}{C} - 1 \right)$ .

Sub c. Dit is een bijzonder geval van b. Stellen we in (22)  $A = C$ , dan is:

$$\epsilon_j = \frac{h^2}{8\pi^2 A} j(j+1) \quad (25)$$

Deze formule is identiek met degene, die de energieniveaux van een lineair molecuul beschrijft; de energie blijkt nog maar van één quantumgetal af te hangen.

Tengevolge hiervan is echter de degeneratiegraad t.o. van geval b vergroot, en wel geldt:

$$g_j = (2j+1)^2.$$

<sup>7)</sup> We schrijven hier en in 't vervolg voor asymptotische ontwikkelingen het teken  $\sim$  inplaats van  $=$ , omdat de ontwikkelingen nooit precies gelijk zijn aan  $Q$ . Het teken  $\sim$  wil zeggen, dat een zeker aantal termen der reeks een benadering geven voor  $Q$ . Deze benadering kan echter niet willekeurig hoog worden opgevoerd, zoolang  $T$  eindig blijft.

<sup>8)</sup>  $\exp.[x]$  beteekent hetzelfde als  $e^x$ .

<sup>9)</sup> I. E. Viney, Proc. Cambridge Phil. Soc. 29; 142, 407 (1933).

<sup>6)</sup> Mulholland, Proc. Cambridge Phil. Soc. 24, 280 (1928).

Voor  $Q$  krijgen we zodoende:

$$Q = \sum_{j=0}^{\infty} (2j+1)^2 \exp. \left[ -\frac{h^2}{8\pi^2 A kT} j(j+1) \right] \quad (26)$$

Een geschikte uitdrukking voor  $Q$  verkrijgt men, als in (24)  $\sigma = 0$  gesteld wordt; dan is:

$$Q \sim \pi^{1/2} \Theta^{-3/2} e^{\Theta/4} \dots \quad (27)$$

*Sub d.* Voor de asymmetrische tol is men er wel in geslaagd de energieniveaus te vinden, maar de resultaten zijn niet in eenvoudigen vorm weer te geven. We zullen op dit geval niet nader ingaan.

We zullen ons nu, althans voor 2-atomige moleculen, losmaken van de vereenvoudigingen, onder 1<sup>o</sup> en 2<sup>o</sup> aan het begin dezer paragraaf ingevoerd, waarbij we tevens gelegenheid krijgen, iets te zeggen over de afhankelijkheid tusschen vibratie-rotatie-energie enerzijds en tusschen rotatie- en elektronen-energie anderzijds.

*Sub 1<sup>o</sup>.* Is het twee-atomige molecuul geen vast lichaam, dan zal men er rekening mee moeten houden, dat het molecuul een variabel traagheidsmoment krijgt, als gevolg van het feit, dat het molecuul uitgerekt wordt tengevolge van de centrifugaalkracht (in de Engelse literatuur staat dit verschijnsel bekend als „stretching”). Uit de quantumtheoretische behandeling blijkt, dat men voor de rotatie-energie kan schrijven:

$$\epsilon_j = B_1 j(j+1) + B_2 j^2(j+1)^2 + B_3 j^3(j+1)^3 + \dots \quad (28)$$

Er is nog een tweede oorzaak, die verantwoordelijk kan zijn voor de verandering van het traagheidsmoment, nl. de anharmonicitet van de vibraties, die het molecuul uitvoert. Wil men ook hiervan reenschap geven, dan moet men  $B_1, B_2, \dots$  schrijven als functies van het vibratie-quantumgetal  $n$ .

Voor de gecombineerde vibratie-rotatie-energie kan men zodoende schrijven:

$$E_{n,j} = A_1(n + 1/2) + A_2(n + 1/2)^2 + \dots + B_1(n)j(j+1) + B_2(n)j^2(j+1)^2 + \dots \quad (29)$$

de grootheden  $A$  en  $B(n)$  vindt men weer uit het onderzoek der molecuulspectra. Substitutie van (29) in de toestandssom geeft een zeer ingewikkelde uitdrukking voor de vrije energie der vibraties en rotaties. Men kan nu volgens Giauque en Overstreet<sup>11)</sup> het besté zoo te werk gaan, dat men de termen van de gedaante:

$$\exp. \left[ -\frac{B_2(n)}{kT} j^2(j+1)^2 - \frac{B_3(n)}{kT} j^3(j+1)^3 - \dots \right]$$

in een machtreeks naar  $j(j+1)$  ontwikkelt, en de reeks na eenige termen afbreekt. Bij de volgende sommatie over  $j$  krijgt men te maken met de sommen van de gedaante:  $\sum P(j) \exp. \left[ -\frac{B_1(n)}{kT} j(j+1) \right]$  waarin  $P(j)$  een polynoom in  $j$  voorstelt. Voor dergelijke sommaties zijn asymptotische ontwikkelingen

bekend<sup>12)</sup>; vervolgens moet men nog over  $n$  sommeren, waarvoor we verwijzen naar de literatuur<sup>13)</sup>.

*Sub 2<sup>o</sup>.* Als een 2-atomig molecuul een resulterend baan-spin-impulsmoment bezit, dan heeft dit invloed op de rotatietermen. Een voorbeeld van dit type is het NO. De grondtoestand van NO is een dublet, nl.  $2\pi_{1/2, 3/2}^{14)}$ .

De letter  $\pi$  duidt aan, dat de projectie  $\Lambda^*$  van het resulterende baanmoment der electronen op de kern-verbindingsslijn gelijk is aan 1. De indices  $1/2$  en  $3/2$  betekenken, dat de resultante  $\Omega^*$  van  $\Lambda^*$  en de projectie  $\Sigma^*$  van het spinmoment der electronen op de kern-verbindingsslijn de waarden  $1/2$  en  $3/2$  kan hebben (hetgeen de oorzaak is van het optreden van het dublet, nl. 2 termen:  $2\pi_{1/2}$  en  $2\pi_{3/2}$  met een zeker energieverschil  $\epsilon$ ).

Men dient nu het impulsmoment  $J^*$  van het roterende molecuul vectorieel samen te stellen met  $\Omega^*$ . De resultante noemt men  $R^*$ .  $R$  (de modulus van  $R^*$ ) kan de volgende waarden aannemen:  $R = \Omega, \Omega + 1, \Omega + 2$ , etc. Hierin is  $\Omega$  de modulus van  $\Omega^*$ . Voor den  $2\pi_{1/2}$  toestand heeft  $R$  dus de waarden:  $1/2, 3/2, 5/2, \dots$  en voor den  $2\pi_{3/2}$  toestand is  $R$  gelijk aan  $3/2, 5/2, 7/2, \dots$

Men kan nu afleiden, dat voor de rotatie-energie van de beide toestanden geldt:

$$E_{\text{rot}} = \frac{h^2}{8\pi^2 A} [R(R+1) - \Omega^2] \quad (30)$$

Noemt men het traagheidsmoment van het molecuul in den  $2\pi_{1/2}$  toestand:  $A(1/2)$ , en van het molecuul in den  $2\pi_{3/2}$  toestand  $A(3/2)$ , en kort men de vormen  $h^2/8\pi^2 A(1/2)$  en  $h^2/8\pi^2 A(3/2)$  af tot  $B(1/2)$  resp.  $B(3/2)$ , dan krijgen we voor de rotatie-energie van den  $2\pi_{1/2}$  toestand:

$$E_{\text{rot}}(1/2) = B(1/2) [R(R+1) - 1/4] \quad (31)$$

en voor de rotatie-energie van den  $2\pi_{3/2}$  toestand:

$$E_{\text{rot}}(3/2) = B(3/2) [R(R+1) - 9/4] \quad (32)$$

Houdt men nu nog rekening met het feit, dat het elektronenenergieverschil tusschen den  $2\pi_{3/2}$  en  $2\pi_{1/2}$  toestand  $\epsilon$  is, en dat zoowel de  $2\pi_{3/2}$  als de  $2\pi_{1/2}$  toestand een degeneratiegraad 2 heeft, dan krijgt men voor de gemengde rotatie-electronen-toestandssom de uitdrukking:

$$Q = 2 \sum_{R=1/2, 3/2, 5/2, \dots} (2R+1) \exp. \left[ -\frac{B(1/2)}{kT} \{R(R+1) - 1/4\} \right] + 2 e^{-\epsilon/kT} \sum_{R=3/2, 5/2, 7/2, \dots} (2R+1) \exp. \left[ -\frac{B(3/2)}{kT} \{R(R+1) - 9/4\} \right] \quad (33)$$

Voor de berekening van de hierin optredende sommen wordt verwezen naar de literatuur (12) en (13).

## § 6. Invloed van de kernspin.

We hebben in het vorige nagegaan, welken invloed de verschillende vrijheidsgraden van een molecuul op de vrije energie van het uit die moleculen opgebouwde gas kunnen hebben. We hebben daarbij nog een factor, die indirect invloed uitoefent, weggelaten, n.l. de eigen rotatiebeweging (de „spin”) der atoomkernen.

We zullen den invloed van de kernspin in 't kort schetsen voor twee-atomige moleculen.

<sup>14)</sup> Voor een overzicht van de spectroscopische benamingen, zie: G. Elsén, Chem. Weekblad 33, 46 (1936): 36, 763 (1939) en 37, 4 en 15 (1940).

<sup>10)</sup> Kramers en Ittman, Z. Physik. 53, 553 (1929); 58, 217 (1929) en 60, 663 (1930).

<sup>11)</sup> Giauque en Overstreet, J. Am. Chem. Soc. 54, 1931 (1932).

<sup>12)</sup> L. S. Kassel, J. Chem. Phys. 1, 576 (1933).

<sup>13)</sup> L. S. Kassel, Chem. Rev. 28, 277 (1936).

Iedere kern, die een spin bezit, kan zich in een magnetisch veld op verschillende wijzen instellen, en wel is het aantal instellingsmogelijkheden een functie van de grootte van het spinmoment.

Als voor een atoomkern A het aantal instellingsmogelijkheden gelijk is aan  $q_A$ , dan wil dit zeggen, dat de toestand, waarin de atoomkern zich bevindt zonder magnetisch veld,  $q_A$ -voudig ontwaart is. (Ware dit niet zoo, dan zouden we immers nooit splitsing der toestanden in een veld kunnen krijgen).

In de quantummechanica beschrijft men nu ieder der  $q_A$  eigen-toestanden met een functie, de z.g. spineigenfunctie  $\psi_n(A)$  (hierin doorloopt  $n$  de waarden 1 tot en met  $q_A$ ), die een maat is voor de kans, de kern in de een of andere eigentoestand aan te treffen<sup>15</sup>).

Hebben we nu te maken met een twee-atomig molecuul van het type A—B (kernspin gewichten voor A en B resp.  $q_A$  en  $q_B$ ), dan wordt een eigen toestand der kernspins voor het molecuul als geheel, beschreven door een productfunctie van het type:  $\psi_n(A)\psi_m(B)$ . Van dit type functies kan men er totaal  $q_A q_B$  maken; diensgevolge is de kernspin-degeneratiegraad voor het molecuul gelijk aan  $q_A q_B$ . In de vergelijking voor de vrije energie treedt dan de term  $-kNT \ln q_A q_B$ , op, hetgeen in de entropie de bijdrage:  $kN \ln q_A q_B$  geeft.

Aangezien bij chemische reacties de kernspin-impuls onveranderd blijft (als tenminste geen magnetische effecten optreden), heffen alle bijdragen  $q_A q_B$  elkaar op, zoodat we, voor reacties, waarbij uitsluitend moleculen van het type A—B optreden, den kernspin-invloed kunnen verwaarloozen.

Anders is de zaak echter, als we te maken krijgen met symmetrische twee-atomige moleculen (voor het gemak blijven we de kernen onderscheiden met de letters A en B).

Voor zoo'n molecuul kunnen we  $q^2_A = q^2_B = q^2$  kernspinfuncties opstellen, en wel:

1.  $q$  functies van het type:  $\psi_k(A)\psi_k(B)$ .
2.  $\frac{1}{2}q(q-1)$  functies van het type:  
 $\psi_k(A)\psi_l(B) + \psi_l(A)\psi_k(B)$ .
3.  $\frac{1}{2}q(q-1)$  functies van het type:  
 $\psi_k(A)\psi_l(B) - \psi_l(A)\psi_k(B)$ .

Totaal zijn er dus  $q + \frac{1}{2}q(q-1) + \frac{1}{2}q(q-1) = q^2$  lineair onafhankelijke functies. (Men zal opmerken, dat we inplaats van de twee lineair onafhankelijke functies:  $\psi_k(A)\psi_l(B)$ , en  $\psi_l(A)\psi_k(B)$  de twee lineair onafhankelijke combinaties  $\psi_k(A)\psi_l(B) + \psi_l(A)\psi_k(B)$  en  $\psi_k(A)\psi_l(B) - \psi_l(A)\psi_k(B)$  gekozen hebben, hetgeen altijd geoorloofd is.)

We zien nu, dat de onder 1e en 2e genoemde functies bij verwisseling der kernen onveranderd blijven, terwijl de onder 3e genoemde functies bij verwisseling van A en B het minteken krijgen.

De functies onder 1e en 2e noemt men in de kernen „symmetrische” functies, de functies onder 3e noemt men in de kernen „antisymmetrische” functies.

Totaal zijn er dus  $\frac{1}{2}q(q+1)$  symmetrische, en  $\frac{1}{2}q(q-1)$  antisymmetrische functies mogelijk.

Men heeft nu gevonden, dat in de natuur alleen die eigentoestanden gerealiseerd zijn, waarvoor de totale eigenfunctie (inclusief vibratie-rotatie-trans-

latie- en electronen functies) of wel symmetrisch of wel antisymmetrisch is in de kernen. Men zegt nu, dat kernen, waarvoor de totale eigenfunctie antisymmetrisch is, *Fermi-Dirac-statistiek* gehoorzamen, en dat kernen, waarvoor de totale eigenfunctie symmetrisch is, *Bose-Einstein-statistiek*, gehoorzamen (voor zoover bekend, gehoorzamen kernen, opgebouwd uit een even aantal protonen + neutronen, de B.E.-statistiek, terwijl kernen, opgebouwd uit een oneven aantal protonen + neutronen de F.D.-statistiek gehoorzamen).

Beschouwen we nu een roteerend molecuul. Men kan aantoonen, dat de rotatie-eigenfuncties met  $j = 0, 2, 4, 6 \dots$  etc., symmetrisch zijn in de kernen, en dat de rotatie-eigenfuncties met  $j = 1, 3, 5 \dots$  etc. antisymmetrisch zijn in de kernen. Nemen we aan, dat de eigenfuncties voor de andere vrijheidsgraden alle symmetrisch zijn in de kernen, zooals bij  $H_2$  en  $D_2$  het geval is, dan kunnen zich de volgende mogelijkheden voordoen:

1e. De kernen gehoorzamen F.D.-statistiek.

In dit geval combineeren de  $\frac{1}{2}q(q+1)$  symmetrische spinfuncties met de antisymmetrische rotatiefuncties, zoodat de totale eigenfunctie antisymmetrisch wordt in de kernen; verder combineeren de  $\frac{1}{2}q(q-1)$  antisymmetrische spinfuncties met de symmetrische rotatiefuncties. De toestanden met even  $j$  en die met oneven  $j$  krijgen dus het „gewicht”:  $\frac{1}{2}q(q-1)$  resp.  $\frac{1}{2}q(q+1)$ . De rotatie-kernspin-toestandssom wordt dan:

$$Q_{\text{rot}} = \frac{1}{2}q(q-1) \sum_{j=0,2,4,\dots} (2j+1) \exp \left[ -\frac{h^2}{8\pi^2 A k T} j(j+1) \right] + \frac{1}{2}q(q+1) \sum_{j=1,3,5,\dots} (2j+1) \exp \left[ -\frac{h^2}{8\pi^2 A k T} j(j+1) \right] \quad (34)$$

2e. De kernen gehoorzamen B.E.-statistiek.

We krijgen nu combinatie van de  $\frac{1}{2}q(q+1)$  symmetrische spinfuncties met de symmetrische rotatiefuncties, en van de  $\frac{1}{2}q(q-1)$  antisymmetrische spinfuncties met de antisymmetrische rotatiefuncties. We vinden zoo voor  $Q$ :

$$Q_{\text{rot}} = \frac{1}{2}q(q+1) \sum_{j=0,2,4,\dots} (2j+1) \exp \left[ -\frac{h^2}{8\pi^2 A k T} j(j+1) \right] + \frac{1}{2}q(q-1) \sum_{j=1,3,5,\dots} (2j+1) \exp \left[ -\frac{h^2}{8\pi^2 A k T} j(j+1) \right] \quad (35)$$

Men kan nu aantoonen, dat, als  $h^2/8\pi^2 A k T \ll 1$ , met groote nauwkeurigheid geldt:

$$\sum_{j=0,2,4,\dots} (2j+1) \exp \left[ -\frac{h^2}{8\pi^2 A k T} j(j+1) \right] \approx \sum_{j=1,3,5,\dots} (2j+1) \exp \left[ -\frac{h^2}{8\pi^2 A k T} j(j+1) \right] \approx \frac{1}{2} \sum_{j=0,1,2,\dots} (2j+1) \exp \left[ -\frac{h^2}{8\pi^2 A k T} j(j+1) \right] \quad (36)$$

Dit heeft tengevolge, dat we voor de rotatiesom van een symmetrisch twee-atomig molecuul kunnen schrijven:

$$Q_{\text{rot}} = \left[ \frac{1}{4}q(q+1) + \frac{1}{4}q(q-1) \right] \sum_{j=0,1,2,3,\dots} (2j+1) \exp \left[ -\frac{h^2}{8\pi^2 A k T} j(j+1) \right] = \frac{q^2}{2} \sum_{j=0,1,2,3,\dots} (2j+1) \exp \left[ -\frac{h^2}{8\pi^2 A k T} j(j+1) \right] \quad (37)$$

We zien dus, dat de invloed van de kernspin zoodanig is, dat bij twee-atomige moleculen, bestaande

<sup>15</sup> Voor een overzicht van de grondslagen der quantummechanica, vgl. G. E. S. N. Chem. Weekblad 30, 310, 322 (1933).

uit ongelijke kernen, de factor  $q_{AqB}$  in de toestandssom treedt, hetgeen een term  $kNT \ln q_{AqB}$  in de entropie meebrengt, terwijl bij twee-atomige moleculen, bestaande uit gelijke kernen, de factor  $q^2/2$  in de toestandssom optreedt, hetgeen een term  $kN \ln \frac{q^2}{2}$  in de entropie beteekent.

Deze uitkomst is een bijzonder geval van de algemeene stelling <sup>16)</sup>, die zegt, dat men den invloed der kernspin bij voldoende hooge temperatuur in de toestandssom verantwoord kan, door het product der spingewichten  $q_{AqB} \dots$  te deelen door het z.g. symmetriegetal  $\sigma$  (hier is  $\sigma = 2$ ).

Dit symmetriegetal is gelijk aan het aantal wijzen waarop men een molecuul door draaiing in denzelfden stand kan brengen. Zoo is bijv. voor  $H_2$ ,  $O_2$ ,  $N_2$ ,  $H_2O \dots$  etc.  $\sigma = 2$ , voor  $NH_3$  is  $\sigma = 3$ , voor  $CH_4$  is  $\sigma = 12$ .

In geval we met chemische evenwichten te maken hebben, waarbij de factoren  $q_{AqB} \dots$  etc. elkaar steeds opheffen, kunnen we met invoering van  $1/\sigma$  in de toestandssom volstaan.

In verband hiermede heeft Giauque voorgeslagen, voor chemische doeleinden de factoren  $\Sigma \ln q$  uit de formule voor de entropie weg te laten. De zoo verkregen entropie-waarden noemt Giauque „Practical Values”, in tegenstelling tot de „Absolute Values”. Het zijn deze „Practical Values”, die men meestal in de literatuur vermeld vindt.

#### § 7. Slotbeschouwing.

In het voorgaande hebben we getracht, een overzicht te geven van de ingewikkelde wijze, waarop de verschillende energietoestanden van een molecuul, en hun onderlinge beïnvloeding, in de uitdrukking voor de entropie verantwoord worden.

Nu kan men zich afvragen, of het noodzakelijk is, de berekening zoo gedetailleerd uit te voeren, en of het niet mogelijk is, vereenvoudigingen aan te brengen, zonder dat dit veel afbreuk doet aan de nauwkeurigheid van het eindresultaat. Het is duidelijk, dat men deze kwestie van geval tot geval afzonderlijk moet beoordeelen, uitgaande van de gedetailleerde theorie, en dat men niet a priori vereenvoudigende voorstellingen mag invoeren, zonder de daardoor veroorzaakte fout te schatten. Dat echter dergelijke eenvoudige procedures vaak tot redelijke uitkomsten leiden, is door Bijvoet <sup>17)</sup> aangetoond.

Tenslotte kan men zich de vraag stellen, of de berekening van gasevenwichten langs statistischen weg zoo betrouwbaar is, dat het meten van deze evenwichten overbodig wordt.

Op het oogenblik moet deze vraag ontkennend worden beantwoord, aangezien voor zeer vele moleculen de spectra nog onvoldoende geanalyseerd zijn. Voor die gasevenwichten, waarvoor een statistische berekening mogelijk is gebleken, is echter een goede overeenstemming tusschen theorie en experiment verkregen <sup>18)</sup>, die ons vertrouwen in de statistische methode rechtvaardigt.

Delft, Laboratorium voor Fysische Chemie der Technische Hoogeschool.

577.16 A

## DE INTERNATIONALE EENHEID VOOR VITAMINE A EN DE BRUIKBAARHEID VAN HET INTERNATIONALE STANDAARD-PREPARAAT

door

H. VAN GENDEREN en M. VAN EEKELEN.

*Inleiding.* Het Rijks Instituut voor de Volksgezondheid te Utrecht heeft voor Nederland in depôt de internationale standaardpreparaten, die van een aantal vitamines, hormonen, sera en toxines door de Volkenbond worden uitgegeven. Deze standaarden staan ter beschikking van allen, die bij de biologische bepaling van deze stoffen een vergelijkingsbasis willen gebruiken, die hen in staat stelt de sterkte van hun preparaten in internationale eenheden uit te drukken. Aangezien de standaardpreparaten in beperkte hoeveelheden voorhanden zijn, moet, indien het gebruik groot is, elk land of eventueel elke gebruiker een sub-standaard maken, die op de internationale standaard is geijkt.

In 1932 werd voor het eerst een internationale standaard voor de biologische bepaling van vitamine A uitgegeven. Hij bestond uit ampullen met ongeveer 10 mg kristallijn caroteen (smp. 179—180° C). Dit was bereid uit wortelen, waarin zowel  $\alpha$ - als  $\beta$ -caroteen voorkomt. Bij de bereiding werd geen poging gedaan deze isomeren te scheiden, zodat men kan veronderstellen, dat beide in het preparaat voorkomen. Als eenheid werd vastgesteld de biologische werking van 1  $\gamma$  van de standaard.

Toen in 1933 was gevonden, dat de biologische activiteit van  $\alpha$ -caroteen slechts de helft van die van  $\beta$ -caroteen bedraagt, werd in 1935 het preparaat vervangen door een nieuwe standaard, die uit zuiver  $\beta$ -caroteen (smp. 184—184.5° C) bestond. Vóór de uitgifte hebben in 1933 en 1934 een aantal onderzoekers de biologische activiteit van dit  $\beta$ -caroteen vergeleken met die van de oude standaard. Tevens werd veel aandacht besteed aan de stabiliteit van  $\beta$ -caroteen in verschillende oliën, aangezien het in de bedoeling lag de standaard als oplossing in olie te distribueren. Het resultaat van deze onderzoekingen is overzichtelijk samengevat door Hume en Chick <sup>1)</sup>. De 2e Internationale Conferentie voor de Standaardisatie van Vitamines (1934) heeft de conclusie van dit werk overgenomen en de eenheid als volgt gedefinieerd:

„The Conference recommended that the unit should have the same biological activity as the unit for vitamin A provisionally adopted at the 1931 Conference. It has been established that one such unit is contained in 0.6  $\gamma$  of pure  $\beta$ -carotene: The international unit of vitamin A is therefore now defined as the vitamin A activity of 0.6  $\gamma$  of the International Standard Preparation, or two milligrams of the Standard Solution in coconut oil” <sup>2)</sup>.

<sup>16)</sup> Mayer-Brunauer en Mayer, J. Am. Chem. Soc. 55, 37 (1933).

<sup>17)</sup> J. M. Bijvoet, Chem. Weekblad 28, 26 (1931).

<sup>18)</sup> J. P. W. Houtman, Chem. Weekblad 39, 494 (1942).

<sup>1)</sup> E. M. Hume en H. Chick, Reports on Biological Standards no. IV. The standardisation of vitamin A. Med. Research Council Brit. Special Rep. Series 202 (1935).

<sup>2)</sup> Memorandum on the International Standard Preparation of  $\beta$  carotene (1935).

Hieruit blijkt dus, dat 0.6  $\gamma$  zuiver  $\beta$ -caroteen in physiologische werking wordt gelijk gesteld met 1  $\gamma$  van de oude standaard. Het nieuwe standaardpreparaat werd opgelost in speciaal voor dit doel uitgezocht cocosvet (300  $\gamma$  per g), waaraan voor stabilisering 0.01 % hydrochinon werd toegevoegd. De oplossing werd gedistribueerd in flesjes, inhoudende ruim 5 g, die waren afgesloten met een glazen stop en een kapje van viscose. Deze oplossing was in het gebruik veel aangenamer dan de oude kristallijne standaard; na een eenvoudige verdunning met olie was het preparaat direct voor de dierproef te gebruiken.

Hoewel de stabiliteit van caroteen in het gebruikte cocosvet zorgvuldig was nagegaan, kon men uit den aard der zaak niet met zekerheid voorspellen of de oplossing gedurende jaren houdbaar is.

Bij het gebruik in de laatste tijd bleek ons, dat op de bodem van alle flesjes enige kleine caroteenkristallen zichtbaar zijn. Klaarblijkelijk is dus een weinig caroteen tijdens het verblijf in ons depôt bij  $-10^{\circ}\text{C}$  uitgekristalliseerd (volgens voorschrift moeten de flesjes nl. bij  $0^{\circ}$  of lager worden bewaard). Hierdoor twijfelden wij aan de houdbaarheid en bruikbaarheid van de standaard. Het werd dus noodzakelijk het caroteen gehalte te bepalen, temeer daar het preparaat werd aangevraagd door onderzoekers, die het wilden gebruiken voor de ijking van hun colorimeters voor caroteenbepalingen.

Daar in ons depôt nog eenige ampullen van de oude standaard aanwezig waren, werd ook hiervan het caroteengehalte bepaald en wel  $\alpha$ - en  $\beta$ -caroteen afzonderlijk in verband met de gangbare mening, dat hij een mengsel van deze isomeren zou zijn.

**Methode van onderzoek.** Het caroteen gehalte werd bepaald door chromatografische analyse met  $\text{Al}_2\text{O}_3$  als adsorbens. Voor de scheiding van  $\alpha$ - en  $\beta$ -caroteen van andere carotenoiden (bijv. xanthophylls en oxydatieproducten van caroteen) werd  $\text{Al}_2\text{O}_3$  gebruikt, dat boven een verzadigde oplossing van kaliumhydroxide was bewaard en met de waterdampspanning daarvan in evenwicht was. Drie partijen  $\text{Al}_2\text{O}_3$  van verschillende herkomst bleken na deze behandeling voor de scheiding geschikt te zijn.

Als oplos- en elutiemiddel werd een mengsel van 40 % petroleumaether (kpt  $40$ – $60^{\circ}$  of  $60$ – $95^{\circ}$ ) en 60 % benzeen gebruikt. Caroteen wordt uit deze oplossing niet geadsorbeerd, de zuurstof bevattende carotenoiden wel <sup>3)</sup>.

Voor de scheiding tussen  $\alpha$ - en  $\beta$ -caroteen werd sterker gedroogd  $\text{Al}_2\text{O}_3$  genomen, nl. gedroogd boven  $\text{P}_2\text{O}_5$ . Een aldus verkregen preparaat komt wat adsorptieve eigenschappen betreft ongeveer overeen met „ $\text{Al}_2\text{O}_3$  volgens Brockmann” van Merck. Laatstgenoemd preparaat kan worden gebruikt, mits vers of droog bewaard.  $\beta$ -caroteen wordt er sterker door geadsorbeerd dan  $\alpha$ -caroteen. Als oplos- en elutiemiddel werd 60 % petroleumaether met 40 % benzeen gebruikt.

Een quantitative scheiding van beide isomeren is soms moeilijk, vooral bij caroteenpreparaten die een warme verzeping hebben doorgemaakt, zoals dit bij de nieuwe standaard, die in vet is opgelost, nodig is. De oorzaak hiervan is, behalve het geringe verschil in adsorbeerbaarheid van  $\alpha$ - en  $\beta$ -caroteen, de isomerisatie van  $\beta$ -caroteen. Het pseudo  $\alpha$ -caroteen, dat dan ontstaat <sup>4)</sup>, gedraagt zich in het chromatogram ongeveer als  $\alpha$ -caroteen. Voor de nieuwe standaard werd dan ook afgezien van een quantitative bepaling van  $\alpha$ -caroteen. Qualitatief was de indruk, dat er zeker minder dan 1 %  $\alpha$ -caroteen in voorkomt.

De carotenen werden colorimetrisch bepaald met de stufo-meter van Zeiss (filter S 47) en met een elektrische spectrofotometer bij een golflengte van 4500 Å. Beide toestellen waren

geijkt met een zuiver  $\beta$ -caroteen preparaat, dat door herhaalde kristallisatie van  $\beta$ -caroteen van Hoffmann-La Roche was verkregen <sup>5)</sup>. De extinctie hiervan in petroleumaether bedroeg voor de stufo-meter  $E_{1\text{ cm}}^{1\%}$  filter S 47 = 2200, voor de spectrofotometer  $E_{1\text{ cm}}^{1\%}$  4500 Å = 2360. Deze waarden komen goed overeen met de uitkomsten van Willstaedt en Jensen <sup>5)</sup> (stufometrisch = 2242) en van Buxton <sup>6)</sup> (spectrofotometrisch bij 4500 Å in heptaan = 2380).

Werd het caroteen in plaats van in petroleumaether, in petroleumaether met 25 % benzeen opgelost, dan werd met de stufo-meter (filter S 47) geen meetbare verandering van de extinctie gevonden, echter met de spectrofotometer was deze ongeveer 2 % minder (2310).

De toegepaste analysemethode bleek bij controle betrouwbare resultaten te geven: oplossingen van caroteen (waarin 500 tot 50  $\gamma$ ), die éénmaal chromatografisch waren gezuiverd, gaven bij een tweede behandeling met  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (in een kolom van 6 cm lengte en 13 mm diameter) geen vermindering van extinctie.

### Resultaten.

1. *De oude standaard (1932).* Uit 2 ampullen werden de kristallen met een spatel gekrabbd, gewogen en geanalyseerd. Zij bevatten resp. 69 en 68.5 %  $\beta$ -caroteen en resp. 1.1 en 1.5 %  $\alpha$ -caroteen. De rest bestond uit resp. 26.4 en 25 % kleurloze verontreinigingen en resp. 3.5 en 5 % gele kleurstoffen (berekend met de extinctie van caroteen), die geen caroteen waren.

Bij een derde ampulle werd de gehele inhoud in benzeen opgelost; een slecht oplosbaar aanslag bleef aan de wand hangen. Van de stof, die was opgelost, bleek 61 % caroteen te zijn.

De oude standaard bevat dus slechts zeer weinig  $\alpha$ -caroteen, doch een aanzienlijke hoeveelheid verontreinigingen.

Vergeleken met de bepalingen, die in 1933/34 voor de Volkenbondscmissie zijn verricht, is het preparaat niet in sterkte verminderd. Toen werd nl. een caroteengehalte van 60–65 % gevonden <sup>1)</sup>. Het blijkt dus, dat een dergelijk kristallijn preparaat in ampullen onder stikstof in het donker bewaard, goed houdbaar is.

2. *De nieuwe standaard (1935).* Uit een colorimetrische bepaling van het gesmolten cocosvet boven uit de flesjes, vergeleken met een monster, dat onderuit was genomen en dat de reeds genoemde kristallen bevatte, bleek, dat onderin meer carotenoiden aanwezig waren. De kristallen bestaan dus uit een carotenoid. De hoeveelheid is echter gering, nl. ongeveer 1 % van de totale hoeveelheid caroteen, die in een flesje aanwezig is.

Voor de bepaling van het  $\beta$ -caroteengehalte werd steeds de gehele inhoud van een flesje genomen. Voor de scheiding van  $\beta$ -caroteen van verontreinigende pigmenten was een verzeping overbodig. Door het cocosvet, dat zelf eluerend werkt, was minder benzeen (nl. 40 %) in het elutiemengsel nodig.

Op het chromatogram was reeds te zien, dat het preparaat behalve  $\beta$ -caroteen nog andere kleurstoffen bevatte. Twee ringen bleven boven in de zuil van  $\text{Al}_2\text{O}_3$  hangen, een gele en een rose. Het is natuurlijk mogelijk, hoewel onwaarschijnlijk, dat deze kleurstoffen afkomstig zijn van het gebruikte cocosvet. De hoeveelheid bedroeg 5–10 % van het

<sup>3)</sup> M. van Eekelen, Chr. Engel en A. Bos, Rec. trav. chim. 61, 713 (1942).

<sup>4)</sup> G. P. Carter en A. E. Gilham, Biochem. J. 33, 1325 (1939).

<sup>5)</sup> H. Willstaedt en H. B. Jensen, Z. Vitaminforsch. 9, 8 (1939).

<sup>6)</sup> L. O. Buxton, Ind. Eng. Chem. Anal. Ed. 11, 128 (1939).

opgegeven caroteengehalte. Het caroteengehalte van verschillende flesjes bedroeg 66—84 % van de opgegeven waarde, het gemiddelde gehalte van 6 flesjes was 79 % (zie tabel).

| No. | Totale carotenoiden berekend als caroteen in % van het opgegeven gehalte | $\beta$ -caroteen in % van het opgegeven gehalte |
|-----|--------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------|
| 1.  | 92                                                                       | 84                                               |
| 2.  | 92                                                                       | 82                                               |
| 3.  | 88                                                                       | 83                                               |
| 4.  | 87                                                                       | 81                                               |
| 5.  | 75                                                                       | 66                                               |
| 6.  | 85                                                                       | 78                                               |

Daar wij moeilijk kunnen veronderstellen, dat de standaard reeds bij de bereiding zo onzuiver was, moet men dus concluderen dat ondanks de toevoeging van 0.01 % hydrochinon, het caroteengehalte is verminderd. Het preparaat voldoet dus niet aan de hoge eisen van stabiliteit, die men aan een standaard moet stellen.

### 3. $\beta$ -caroteen van de firma Hoffmann-La Roche.

Ter vergelijking werd  $\beta$ -caroteen onderzocht, dat door de firma Hoffmann-La Roche in ampullen van 10 en 100 mg in den handel wordt gebracht. Zonder zuivering bleek de extinctie van dit preparaat niet meetbaar kleiner te zijn dan die van het omgekristalliseerde preparaat, dat als basis voor onze metingen dienst deed<sup>3)</sup>. Na chromatografische analyse, waarbij juist zichtbaar aan de bovenkant van de  $Al_2O_3$ -kolom enige kleurstoffen achterbleven, was de extinctie slechts 2 tot 4 % kleiner. De zuiverheid bedraagt dus 96 tot 98 %.

### Conclusies.

Uit het onderzoek blijkt, dat de oude standaard ongeveer 69 %  $\beta$ -caroteen en 1.3 %  $\alpha$ -caroteen bevat. Hij is sedert 1933/34 niet in sterkte verminderd. De nieuwe standaard is sedert dien echter gemiddeld 21 % in sterkte teruggelopen. Tijdens ons onderzoek bleek uit een referaat van een publicatie van Wilkinson<sup>7)</sup>, dat ook hij een achteruitgang heeft gevonden. De zuiverheid van zijn standaard preparaten bedroeg volgens dierproeven en spectrofotometrisch onderzoek 90 %.

Wij moeten dus concluderen, dat de nieuwe Internationale Standaard thans noch als standaard voor de biologische bepaling van vitamine A; noch als standaard voor de colorimetrische caroteenbepaling bruikbaar is.

Aangezien tegenwoordig goede  $\beta$ -caroteen preparaten in den handel zijn (Hoffmann-La Roche) en de controle op zuiverheid geen moeilijkheden meer biedt, menen wij, dat het Internationale caroteenpreparaat, evenals de standaarden voor vitamine B<sub>1</sub> en C, zijn diensten heeft bewezen en zonder bezwaar kan worden vervangen door gecontroleerde handelspreparaten. Zodra het internationale verkeer weer mogelijk is zal de Volkenbondcommissie een beslissing in deze aangelegenheid dienen te nemen.

In afwachting daarvan heeft het Rijks Instituut voor de Volksgezondheid besloten de Internationale

Standaard in Nederland niet meer te verstrekken. Het Instituut beschikt echter over een voldoende hoeveelheid gecontroleerde  $\beta$ -caroteen van de firma Hoffmann-La Roche in ampullen van 10 mg, die door belanghebbenden in beperkte mate kunnen worden aangevraagd. Als eenheid blijft de werkzaamheid van 0.6  $\mu$   $\beta$ -caroteen gelden.

**Berekeningsfactoren.** Met de bedoeling in Nederland eenheid te brengen in de berekeningsfactoren bij de chemische en fysische bepaling van caroteen en vitamine A geven wij hieronder de regels, die door het Rijks Instituut en het C.I.V.O. de laatste jaren worden toegepast. Een aantal andere laboratoria hebben zich reeds hierbij aangesloten en wij hopen dat meer dit zullen doen.

1. De extinctie van  $\beta$ -caroteen in petroleumaether wordt voor de stufometer, filter S 47 gesteld op  $E_{1\text{ cm}}^{1\%} = 2200$ .

2. Bij de bepaling van vitamine A door meting van de absorptie bij 3280 Å wordt voor de berekening van de Internationale Eenheden de factor gebruikt, die door de Volkenbondsconferentie van 1934 voorlopig is vastgesteld: een preparaat met een sterkte van 1600 I.E. vitamine A per gram heeft in alcohol opgelost een extinctie  $E_{1\text{ cm}}^{1\%} 3280 \text{ Å} = 1$  of anders uitgedrukt: een oplossing van vitamine A in alcohol van 16 I.E. per cm<sup>3</sup> heeft een extinctie  $E_{1\text{ cm}} = 1$ .

3. Voor de bepaling van vitamine A met het reagens van Carr en Price wordt gerekend:

a. voor de meting met de Lovibondtintometer:

Indien een oplossing van vitamine A in chloroform na toevoeging van een tienvoudige hoeveelheid van het reagens van Carr en Price (dus bijv. 0.2 cm<sup>3</sup> + 2 cm<sup>3</sup>) een aflezing geeft van 5 tintometer eenheden blauw, dan bevat 1 cm<sup>3</sup> van de vitamine oplossing 5  $\times$  6.4 I.E.

De herleidingsfactor voor 1 Lovibond Eenheid Blauw is dus 6.4 met dien verstande, dat de tintometer wordt afgelezen bij omstreeks 5 tintometer eenheden. Indien de aflezing kleiner of groter is dan 5 moet de oplossing worden geconcentreerd of verdund of een correctie worden aangebracht in verband met de niet rechtlijnig verloopende kromme tintometer eenheden: vitamineconcentratie<sup>8)</sup>.

b. voor de meting met de stufometer filter S 61:

Een oplossing in chloroform van 73 I.E. vitamine A per cm<sup>3</sup> heeft na toevoeging van een tienvoudige hoeveelheid reagens van Carr en Price een extinctie  $E_{1\text{ cm}} = 1$ .

Er zij nogmaals op gewezen, dat de chemische bepaling van vitamine A in levertraan behoort te geschieden na verzeeping, en niet zoals in de Pharmacopee<sup>9)</sup> is aangegeven in de onverzepte traan. Dit laatste leidt tot zeer grote fouten (100—250 % te lage uitkomsten) aangezien in levertraan stoffen voorkomen, die de reactie van Carr en Price remmen<sup>10)</sup>.

<sup>8)</sup> M. van Eekelen, A. Emmerie en L. K. Wolff, Z. Vitaminforsch. 6, 150 (1937).

<sup>9)</sup> Ph. Ned. Ed. V 1e Suppl. blz. 71 (1934).

<sup>10)</sup> A. Emmerie, Rec. trav. chim. 57, 776 (1938).

<sup>7)</sup> H. Wilkinson, Biochem. J. 35, 824 (1941). Ref. Chem. Zentr. 113 I, 1650 (1942). Het origineel was niet ter onzer beschikking.

Tenslotte moet worden opgemerkt, dat de chemische en fysische bepalingen van vitamine A in sommige tranen en vitaminepreparaten tot 50 % lagere uitkomsten geven dan de biologische ijking. Volgens Moll en Reid<sup>11)</sup> zou dit een gevolg zijn van het feit, dat de esters van vitamine A in de rattenproef tweemaal werkzamer zijn dan het vrije vitamine.

Het zou dus voor het chemisch onderzoek van belang zijn in een preparaat de esters en het vrije vitamine afzonderlijk te bepalen, wat mogelijk is doordat het vrije vitamine met methanol kan worden uitgeschud<sup>12)</sup>.

Het is echter te betwijfelen of alle esters dezelfde sterke biologische werking hebben, want bij vele traansoorten, waarin het vitamine veresterd voorkomt, geven de biologische en chemische bepalingen wel gelijke uitkomsten. Verder onderzoek zal nodig zijn om deze kwestie op te helderen<sup>13)</sup>.

### Samenvatting.

De Internationale Standaard voor vitamine A blijkt niet stabiel te zijn; het caroteengehalte is thans gemiddeld 21 % minder dan bij de uitgave in 1935. De standaard is dus onbruikbaar en zal in Nederland voorlopig worden vervangen door gecontroleerde  $\beta$ -caroteen „Hoffmann-La Roche”, die door het Rijks Instituut voor de Volksgezondheid ter beschikking van belanghebbenden wordt gesteld.

Voor de chemische en fysische bepaling van vitamine A worden factoren gegeven voor de herleiding tot internationale eenheden.

Utrecht, Rijks Instituut voor de Volksgezondheid.  
Centraal Instituut voor Voedingsonderzoek.

Februari 1943.

### BOEKAANKONDIGINGEN.

664.5:664.5.002.69(085)

Specerijen en specerijssurrogaten. Uitgave Specerijmalerij „de Körver”, Boxmeer. October 1942, 55 pp., 13 x 19 cm., 21 afb., 2 tab.

Precies één jaar na het verschijnen van den eersten druk van dit boekwerkje ziet de tweede uitgave het licht in een uitvoering, die door de keurige reproducties en goed gedocumenteerden inhoud, ondanks alle beperkingen, welke de buitengewone tijdsomstandigheden meebrengen, alle lof verdient. Een staaltje van goed gerichte reclame!

In het bijzonder is het opgenomen overzicht „Specerijssurrogaten” voor de personen, buiten deze branche staand, buitengewoon belangrijk, omdat het een goed inzicht geeft in de vele mogelijkheden en moeilijkheden, welke deze materie oplevert. Voorts worden de normen, aan de specerijssurrogaten gesteld, gepreciseerd.

J. A. Klaassen.

<sup>11)</sup> Th. Moll en A. Reid, Z. physiol. Chem. 260, 9 (1939).

<sup>12)</sup> K. Ritsert, Vitamine und Hormone 3, 57 (1942).

<sup>13)</sup> Noot bij de correctie: In een recente publicatie komen Kringstad en Lie tot de conclusie, dat verse levertraan een stof bevat, die vitamine A-werking bezit, maar door verzeeping vernietigd of verwijderd wordt. (Tids. Kjemi, Bergvesen 2, 57 (1942); ref. Z. Untersuch. Lebensm. 85, 187 (1943)).

### CHEMISCHE KRINGEN.

*Chemische Kring Breda.* Op 16 April sprak Dr. R. Houwink over: „Opbouw, afbraak en orientatie bij macromoleculaire stoffen”.

Na er op gewezen te hebben, dat vele levensprocessen in de natuur berusten op een aaneenschakeling van opbouw en afbraak van macromoleculaire stoffen, werd in het bijzonder ingegaan op deze processen, zooals zij in de techniek worden uitgevoerd. De drie opbouw mogelijkheden, namelijk door twee- en driedimensionale polymerisatie, alsmede door netvorming, werden gesteld tegenover de afbraak mogelijkheden der macromoleculen, welke dikwijls op een verbreken van primaire bindingen als zoodanig, dikwijls ook op een aantasten door vreemde stoffen (in de praktijk in het bijzonder door zuurstof) berusten. In het laatste geval is van primair belang, dat een uiterst kleine hoeveelheid zuurstof zeer grooten invloed op de fysische eigenschappen kan hebben en wel des te sterker, naarmate de macromoleculen grooter zijn.

Teneinde deze algemeene gedachten toe te lichten, werden groepen gedaan op het gebied van cellulose, rubber, olielakken en aetheenderivaten, waarbij naar voren kwam, dat men alleen door opbouw- en afbraakprocessen een geheel spectrum van fysische eigenschappen naar willekeur doorloopen kan.

Tenslotte werd er op gewezen, dat orientatieverschijnselen een veel belangrijker rol schijnen te spelen, dan men vroeger verwacht heeft. Ook dit werd aan zeer uiteenlopende stoffen toegelicht.

\* \* \*

*Gooische Chemische Kring.* Vergadering op Woensdag 19 Mei, des avonds om 8 uur, in het gemeentelijk gymnasium, Schuttersweg 10, Hilversum. Dr. M. G. J. Beets zal spreken over: „Organische katalysatoren als fermentmodellen”.

\* \* \*

*Haagsche Chemische Kring.* Op Donderdag 13 Mei a.s. houdt de Kring Den Haag van de Nederlandsche Natuurkundige Vereeniging in Hotel „Terminus”, Stationsplein, Den Haag, een bijeenkomst, waarin Dr. T. van Lohuizen het woord zal voeren over: „Het energieprobleem van zon en sterren”. Aanvangsuur 7 u. 30. Met het oog op het vroege sluitingsuur wordt men verzocht iets voor dezen tijd aanwezig te zijn. Convocaties kunnen worden aangevraagd bij den heer J. L. Roos, Schelpkade 44, 's-Gravenhage.

### PERSONALIA, ENZ.

Dr. C. A. Goethals te Arnhem is sinds 1 December 1942 werkzaam als scheikundige bij de groep chemie van den dienst van den gemachtigde voor de prijzen te Deventer.

\* \* \*

Aan de Universiteit te Utrecht is geslaagd voor het doctoraal-examen wis- en natuurkunde, hoofdvak scheikunde, de heer P. Nauta.

### CORRESPONDENTIE.

Wie bezit Proc. Am. Soc. of biol. chemists deel 24, Annual Meeting 20 (1930)? De Leidsche Universiteits-Bibl. bezit slechts een viertal afleveringen van deel 1.

\* \* \*

Een onzer lezers vraagt: Heeft iemand ervaring opgedaan over Merck's „n en i Propylrood”, oplosbaar in alcohol, dat de pH, welke zich van 4.2—6.3 uitstrekt, toch buiten deze grenzen kwam bij groote verandering der grenzen van oplosbaarheid bij andere dan kamertemperatuur (Art. No. 3095 der Universeel indicatoren „Merck”).

\* \* \*

Naar aanleiding van de in het Chem. Weekblad van 17 April j.l. gestelde vraag, deelt een onzer leden het volgende mede:

„Als algemeene soortnaam voor transparante, doorzichtige dunne foliën van viscose geldt in Duitschland de naam „Zellglas”.

„Cellophaan” is het door de firma Kalle gedeponeerde handelsmerk voor dunne viscose foliën voor verpakkingsdoeleinden.

Naar aanleiding van een proces tusschen Kalle en Du Pont de Nemours werd in 1938 uitgemaakt, dat „cellophaan” beschouwd dient te worden als soortnaam, en dus vrij gebruikt mag worden.

„Heliophaan” is een door Gebr. Klotz te Göppingen vervaardigde folie uit gelatine, gehard met formaldehyde, al of niet verzaamd met een vulmiddel.

„Heliozell” is het door de fabriek Feldmühle gedeponeerde handelsmerk voor „Viscose-Zellglas”.

„Heliodoz” is een gedeponeerd handelsmerk van de Text. Chim. du Nord et de l'Est voor kunstzijde, die voor het spinnen geveerd wordt.

De door den vraagsteller opgegeven naam „helioglas” heb ik niet kunnen thuisbrengen.

## Sectie voor Kolloïdchemie..

### Symposium over structuur en eigenschappen van macromoleculaire stoffen.

Op Vrijdag 2 en Zaterdag 3 Juli 1943 zal te Utrecht een symposium gehouden worden over structuur en eigenschappen van macromoleculaire stoffen. Het programma voor dit symposium luidt als volgt:

#### Vrijdag 2 Juli.

1. Prof. Dr. H. R. Kruij, Algemeene inleiding.
2. Dr. C. Koningsberger, Over den bouw en het ontstaan van macromoleculaire organische stoffen.
3. Dr. J. C. Dèrkse, Moleculairgewichtsbepaling aan macromoleculaire stoffen.
4. Dr. H. L. Bredée, Viscosimetrie der macromoleculaire stoffen.

#### Zaterdag 3 Juli.

5. Mej. Dr. C. H. MacGillavry, Röntgenonderzoek van macromoleculaire verbindingen.
6. Dr. P. H. Hermans, Zwelling en gelstructuur.
7. Prof. Dr. A. van Rossem, Mechanische eigenschappen van macromoleculaire stoffen.
8. Dr. R. Houwink, De fundamenteen der plastische en elastische verschijnselen bij macromoleculaire stoffen.

Nadere mededeelingen over dit symposium zullen binnenkort volgen.

De secretaris-penningmeester van de  
Sectie voor Kolloïdchemie,

Dr. J. TH. G. OVERBEEK,  
Petrus Dondersstraat 31, Eindhoven.

## Oproep voor het Analystexamen Diploma C, te houden in Juni—Juli 1943.

### Aanvullend en 2e gedeelte in 1943.

Voor oproep klinisch analystexamen, zie Chem. Weekblad van 1 Mei j.l., blz. 205.

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

De N.V. O. J. Meijer's Dextrinefabrieken te Veendam vraagt een chemicus (Dr., Drs. of scheik. ingenieur (Delft)). Zie verder de advertentie in No. 16.

\* \* \*

Bij de N.V. Ver. Ned. Rubberfabrieken (Heveafabrieken) kan voor spoedige indiensttreding geplaatst worden een scheikundig ingenieur voor de leiding van het laboratorium. Zie de advertentie in Chem. Weekblad no. 17.

\* \* \*

Chemicus gevraagd voor het verrichten van analytisch werk. Zie de advertentie in No. 18.

\* \* \*

Kleine fabriek te Voorburg vraagt een chemicus (zoo mogelijk Dr. of scheikundig ingenieur). Zie de advertentie in No. 18.

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

## VRAAG EN AANBOD.

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

Correspondentie wordt over deze rubriek niet gevoerd: de Redactie, van Alkemadelaan 9, 's-Gravenhage, zendt alleen brieven door, waarvoor men porto insluit.

### Ter overneming gevraagd:

Glansmeter volgens Dr. Lange.  
Een teekenspiegel.  
Mellor, Mathematics for chem. students.  
Samm. Göss., Fourier analyse.  
v. Os, Warenkennis en technologie, 2 dl. (lieft na 1936).  
H. Blücher, Auskunftsbuch für die chem. Industrie.  
Handbook of Chemistry & Physics (na 1930).  
Mikrochem. Analyse, Behrens—Kley (lieft laatste uitgave).  
Haire, Encyclopedie der sexuele wetenschap (ev. Engelsch origineel).

### Ter overneming aangeboden:

Grambalans, nieuw, Becker & Sons m. geijkt gewichtenblok (1 mg tot 1 kg).  
Analytische gewichtendoos tot 50 gram.  
Microscoop, Reichert, 2 obj. 2 ocl.  
F. Klun, Vorlesungen ü. d. Entwicklung der Mathematik in 19. Jahrhundert II, 1927.  
H. Weyl, Gruppentheorie u. Quantenmech., 1928.  
W. Jaeger, Elektrische Messtechnik, 1922.  
H. Barkhausen, Elektronenröhre, Bd. I, 1926.  
H. Hertz, Die Prinzipien d. Mechanik, 2. Aufl., 1910.  
F. Schroelinger, Abhand. zur Wellenmechanik, 1927.  
G. Tamman, Aggregatzustände, 1923.  
Abraham—Föppel, Theorie der Elektrizität I, 1918.  
P. Wessel, Physik, 1938.  
Pohl, Einführung i. d. Mech. u. Akustik 2. Aufl., 1931.  
J. Thibaud, Les Rayons X, 1930.  
G. Déjardin, Les Quanta, 1930.  
Wien—Harms, Handbuch d. Experimentalphysik, 1928. Bd. 7, 2-Teil: Abt. Strukturbestimmung: Herzfeld, Gittertheorie.  
G. W. F. Hegel, Enzyklopedie d. philos. Wissenschaften (Bolland uitg.), 1906.  
G. Gabler, Kritik d. Bewusstseins (Bolland uitg.), 1901.  
B. Erdmann, Leib u. Seele (Bolland uitg.), 1904.  
Zeller, Philosophie d. Griechen, 6 dln.  
K. Fischer, Geschichte d. neueren Philosophie, 10 dln., 5. Aufl.  
F. B. Smith, Anal. processes. A physico-chem. interpretation, London, Arnold, 1929.  
A. C. Cuning & S. A. Kay, A textbook of quant. chem. analysis. Gurney & Jackson, 1934.  
Kohlrausch, Lehrb. d. prakt. Physik, 1914.  
W. Böttger, Qual. Analyse, 1908.  
M. Nernst, Theor. Chemie, 1900.  
E. Mach, Principien d. Wärmelehre, 1925.  
L. C. Newell, College chemistry, 1925.  
L. C. Newell, Experiments in coll. chemistry, 1925.  
F. Soddy, Die Chem. d. Radio-Elem., 1912, 1914, 1e en 2e deel.  
E. Jänecke, Handb. aller Legierungen, mit Nachtrag, 1940.  
Rutgers, Physische scheikunde, 1939.  
Kowalewski, Lehrb. d. höh. Mathematik. II.

### Tegen vergoeding van portiekosten:

J. Heyrovsky, Polarographie (8 overdrukken, 1936—1938).  
Exposé des titres et des travaux scientifiques de René Fabre, 1931.  
René Fabre, Leçon inaugurale, 1932.  
André Girard, Les constituants de la rouille, 1935.  
Jean Hérenquiel, Sublimation et distillation du magnésium et du calcium, 1936.  
G. Barger, The alkaloids of ergot, (overdruk 1937).  
G. Barger, From physostigmine to prostigmine (overdr. 1936).  
A. Stoll, Über Scilla- und Digitalisglucoside (overdr. 1934).  
A. Stoll, Beiträge zum Mutterkornproblem (overdr. 1935).  
E. Rothlin, Les bases physiologiques de la calcithérapie (overdr. 1935).  
E. Rothlin, La régulation des fonctions végétatives (overdr. 1935).  
E. Rothlin, Die Pharmakologie des Mutterkorns (overdr. 1935).  
E. Rothlin, Über das Haftvermögen der herzwirksamen Glykoside (overdr. 1935).  
The college of the pharmaceutical society, Annual report of research work, 1936, 1937, 1938.