



# Die Ramaneffek in die chemiese dinamika

<https://hdl.handle.net/1874/321702>

1925, 1936

DIE RAMANEFFEK  
IN DIE  
CHEMIESE DINAMIKA

W. F. BEEZHOLD

BIBLIOTHEEK DER  
RIJKSUNIVERSITEIT  
UTRECHT.







DIE RAMANEFFEK  
IN DIE  
CHEMIESE DINAMIKA



*Diss. Utrecht 1936*

# DIE RAMANEFFEK

## IN DIE

# CHEMIESE DINAMIKA

PROEFSCHRIFT

TER VERKRYGING VAN DEN GRAAD VAN  
DOCTOR IN DE WIS- EN NATUURKUNDE  
AAN DE RYKS-UNIVERSITEIT TE UTRECHT,  
OP GEZAG VAN DEN RECTOR MAGNIFICUS  
DR. C. W. VOLLGRAFF, HOOGLEERAAR IN  
DE FACULTEIT DER LETTEREN EN WYS-  
BEGEERTE, VOLGENS BESLUIT VAN DEN  
SENAAT DER UNIVERSITEIT TEGEN DE  
BEDENKINGEN VAN DE FACULTEIT DER  
WIS- EN NATUURKUNDE TE VERDEDIGEN  
OP MAANDAG 27 JANUARI 1936, DES NA-  
MIDDAGS TE 3 UUR

DOOR

**WILLEM FREDERIK BEEZHOLD**

GEBOREN TE HILVERSUM

1936

ELECTRISCHE DRUKKERIJ „DE ATLAS” — HILVERSUM

BIBLIOTHEEK DER  
RIJKSUNIVERSITEIT  
UTRECHT.





AAN MY OUIERS.



By die beëindiging van my akademiese opleiding betuig ek graag opregte dank aan almal wat gedurende my studietyd in Suid-Afrika tot my wetenskaplike vorming bygedra het.

Grote dank is ek verskuldig aan die Universiteit van Pretoria wat my die geleentheid gebied het om my studie in Europa te voltooi. Dat dit deur my hoog op prys gestel is, behoeft geen betoog nie.

Die „Studiefonds voor Zuid-Afrikaansche Studenten in Nederland“ het daarvoor sorg gedra dat ek my studiereis na Holland kon gerig het.

Hooggeleerde ORNSTEIN, hooggeagte Promotor, ek beskou dit as 'n besondere voorreg dat ek onder U bekwame leiding enkele jare in U uitmuntend ingerigte laboratorium werksaam mog wees. Dat U my so bereidwillig 'n tegniese-wetenskaplike ondersoek opgedra het, stem my tot grote dankbaarheid. U besielende werkkrag en die groot vertroue wat deur U in U leerlinge gestel word, het op my 'n diep indruk gemaak.

Hooggeleerde KRAMERS, U geld my dank vir die wyse waarop U my by my studie behulpsaam was.

Dit spyt my, Hooggeleerde UHLENBECK, dat ek slegs 'n korte tyd van U interessante lesings oor die nuutste teoretiese ontwikkelinge kon geniet.

Aan U, Seergeleerde JANSSEN, betuig ek my erkentlikheid vir die warme belangstelling wat U in my ondersoek getoon het; U raadgewinge by baie probleme van chemiese aard het vir my 'n groot steun beteken.

Ten slotte is ek Mej. KUNST dankbaar vir haar hulp by baie van die metinge.



# INHOUD.

BLADS.

|                     |    |
|---------------------|----|
| Inleiding . . . . . | 11 |
|---------------------|----|

## HOOFSTUK I. Ramaneffek en fluoressensie van nuwe en geoksi- deerde olies.

|  |    |
|--|----|
| § 1. Die moontlikheid van die gebruik van<br>fluoressensie as keuringsmiddel vir transfor-<br>matorolies . . . . . | 13 |
| § 2. Ramaneffek van transformatorolies . . .   | 15 |
| § 3. Ramaneffek by ander chemiese reaksies .   | 17 |

## HOOFSTUK II. Fotochlorering van chloroform: Eksperimentele ge- deelte.

|  |    |
|--|----|
| § 1. Die Ramanopstelling en meetresultate . .                                | 19 |
| § 2. Die opstelling vir die fotochemiese reaksie                             | 30 |
| § 3. Meetresultate . . . . .   | 35 |
| § 4. Kolorimetriese metinge . . . . .  | 38 |
| § 5. Bepaling van die reaksieverloop met die<br>seleen sperlaagsel . . . . . | 43 |

## HOOFSTUK III. Intensiteitsbepalinge aan die gebruikte ligbron.

|  |    |
|--|----|
| § 1. Eksperimenteel . . . . .                | 50 |
| § 2. Berekening van die ligabsorpsie . . . . | 56 |

## HOOFSTUK IV. Fotochlorering van chloroform: Teoretiese gedeelte.

|  |    |
|--|----|
| § 1. Die reaksieskema . . . . .                | 60 |
| § 2. Berekening van die reaksiekonstante . .   | 65 |
| § 3. Vergelyk met die reaksie in gasfase . . . | 68 |
| § 4. Tussenprodukte . . . . .                  | 72 |

|                     |    |
|---------------------|----|
| Appendiks . . . . . | 75 |
|---------------------|----|

|                   |    |
|-------------------|----|
| Summary . . . . . | 82 |
|-------------------|----|



## INLEIDING.

Waar in vroeër tye die Skeikunde en die Fisika nog geïsoleer van mekaar beoefen is, is langsamerhand, naarmate hierdie wetenskappe hul uitgebrei het, die skerp grens tussen beide meer en meer vervaag. Intensiewe voortgang is ook dan alleen te verwag, wanneer hierdie twee studierigtinge mekaar aanvul, en dit gebeur as die kennis opgedoen in die een gebied oorgedra kan word op die probleme van die ander. Sowel chemici as fisici het onder baie omstandighede hiervan 'n dankbare gebruik kan maak.

Tot die groot aantal probleme in die Skeikunde behoort ook die vraagstuk van die chemiese reaksies, en dit is nie te verwonder nie dat ook die Natuurkunde getrag het om op hierdie gebied ons kennis te verryk. Nou skyn inderdaad in die laaste jare die bestudering van 'n nuwe fisiese fenomeen veelbelowend te gaan word vir die ontwarring van die moeilikhede wat aan genoemde probleem verbind is.

In 1928 nl. is deur RAMAN die na hom genoemde verskynsel ontdek dat 'n vloeistof wat met monochromatiese lig bestraal word, naas ingestraalde lyn tewens swak newelyne op bepaalde frekwensieafstand van genoemde grondlyn in die verstrooide lig uitsend. Hierdie skerp bepaalde frekwensieafstande blyk karakteristiek vir die bestraalde stof te wees. By die oplos van baie chemies konstitusionele probleme het hierdie Ramaneffek reeds groot verdienste gelewer.

Die oorspronklike doel van hierdie proefskrif was nou, om met behulp van die Ramaneffek na te gaan watter chemiese reaksies plaas vind in transformatorolies wanneer hulle geoksideer word, en so eventueel tot 'n keuringsmetode te kom.



Nadat voorlopige proefneminge aangetoon het dat dit moontlik is om dit te doen, is tog liewer oorgegaan tot eenvoudiger reaksies en wel in die besonder tot die fotochemiese chlorering van chloroform, omdat dit ons nuttiger voorgekom het om die studie van die toepassing van die Ramaneffek op die chemiese dinamika aan hierdie eenvoudige gevalle te toets.

Waar dit ons steeds te doen gewees het om die nadruk te lê op die fisiese sy van die probleem, is b.v. ekstra aandag bestee aan die beligtingswyse van liggevoelige reaksies in die algemeen. Dit het geluk om 'n nuwe beligtingsmetode volledig uit te werk en dit toe te pas op die deur ons nader bestudeerde fotochemiese reaksie.

'n Beskrywing van hierdie „ligbron” word in Hoofstuk II gegee, terwyl in Hoofstuk III die intensiteitsmetinge eksperimenteel en teoreties behandel word.

## HOOFSTUK I.

### Ramaneffek en fluoressensie van nuwe en geoksideerde olies.

#### § 1. *Die moontlikheid van die gebruik van fluoressensie as keuringsmiddel vir transformatorolies.*

By langdurige gebruik van olie in 'n transformator ontstaan veranderinge wat sigbaar is deur die vorming van 'n donker kleur en die afsetting van drab, terwyl chemies aangetoon kan word dat die suurgraad toeneem. Hierdie veranderinge, wat baie versnel kan word deur die katalitiese invloed van koper en in minder mate van yster en lood, kan toegeskrywe word aan die s.g. „asemhaal” van die transformator. Hieronder verstaan 'n mens die uitdryf en weer insuig van lug wanneer die transformator deur die steeds wisselende belastinge aansienlike temperatuur-fluktuasies ondergaan. Hoewel die temperatuur van 'n vol belaste transformator nooit bo 100° C. mag styg nie, is dit nogtans hoog genoeg om die oksidasie van die olie gedurende die „asemhaal” sterk te versnel. Dit is belangrik omdat aangetoon is <sup>1)</sup> dat alleen suurstof die oorsaak is van die suur- en drabvorming. Die drab verstop die koelkanale, waardeur 'n hoër temperatuur en dus nog verder ontleding optree. Boonop tas die gevormde suur die isolasie aan en die resultaat sou 'n vernieling van die transformator beteken. Nog in aanmerking geneem dat aansienlike hoeveelhede olie nodig is vir die koelsisteam van die teenswoordige transformator van hoë kapasiteit, is dit begryplik dat dit gewens is om vantevore te

---

<sup>1)</sup> C. JANSSEN CZN., Electrotechniek 26 Nov. 1930 en Archiv für Elektrotechnik 24, 567, 1930.

weet of 'n olie al of nie geskik is vir die doel nie. Die huidige voorskrifte in die verskillende lande is nie alleen onbetroubaar nie, maar is somtyds ook met mekaar in teenspraak. Die keuringsmetodes berus gewoonlik op die bepaling van digtheid, vriespunt, ontstekingstemperatuur, suurgehalte na afloop van etlike ure oksidasie by gewoonlik  $120^{\circ}$  C., asgehalte, viskositeit ens. Eenduidige kenteekens bestaan daar nie.

In die laaste tyd is egter in die Utrechtse laboratorium ondersoekinge verrig wat daarop wys dat die aktiveringsenergie van olies 'n baie goeie kriterium lewer vir die bruikbaarheid van die olies <sup>1)</sup>. Waar die bepaling van die aktiveringsenergie egter berus het op chemiese analise, was dit tog ook wenslik om fisiese metodes te beproef, en inderdaad het dit TER HORST geluk om uit die elektriese geleiding van olies die aktiveringsenergie te bepaal.

Volgens HENGSTMANN <sup>2)</sup> was LEHMANN <sup>3)</sup> die eerste om 'n vir die tegniek geskikte ultra-violette beligtingsapparaat te konstrueer, met die bedoeling om fluoesserende stowwe onderling te onderskei en hulle tewens aan hul spesifieke fluoressensie te kan herken.

Dit het nou voor die hand gelê om die fluoressensie van transformatorolies noukeuriger na te gaan. Reeds het F. FRANCK <sup>4)</sup> die verandering in fluoressensie by veroudering van die olie kleur-fotografies vasgelê. Volgens hom sou 'n mens hieruit direkte konklusies kan trek oor die gebruikwaardigheid van die olie. Uit wat volg sal blyk dat hierdie bewering nie sonder meer gegregverdig is nie.

Voorlopige proewe op hierdie laboratorium het getoon dat as 'n mens korrigeer vir die toenemende absorpsie met veroudering van die olie, daar in eerste benadering geen verandering plaas vind in die fluoressensie nie. Dit is juis hierdie absorpsie-korreksie wat FRANCK en ander ondersoekers op hierdie gebied agterweë gelaat het. Dit is nou die vraag of die fluoressensie 'n intrinsieke eienskap van die olie is, of dat dit op onsuiverhede geskuif kan

<sup>1)</sup> ORNSTEIN, JANSSEN, KRIJGSMAN en TER HORST, *Physica* II, 3, 201, 1935 en ook *Confér. intern. des Grands Réseaux Electriques*, Paris, 1935.

<sup>2)</sup> HENGSTMANN, *Diss. Technische Hochschule*, Berlyn.

<sup>3)</sup> H. LEHMANN, *Phys. Zs.* 13, 35, 1912.

<sup>4)</sup> F. FRANCK, *Forschungshefte der Studiengesellschaft für Höchstspannungsanlagen*, 7, Febr. 1930.

word. [Vergelyk b.v. die feit, dat by volkome suiwer etielalkohol geen fluoressensie optree nie, egter wel wanneer dit enige tyd aan die lug blootgestel word <sup>1)</sup>].

Poginge om die fluoesserende stof (indien apart aanwesig) te verwyder deur behandelinge met Norit, het misluk.

Wel het geblyk dat sterker geraffineerde olies, van dieselfde ru olie afkomstig, minder gefluoesseer het. Dit word begryplik deur die werk van TAUSZ en RABL <sup>2)</sup> wat aangetoon het dat naas aromatiëse nitroverbindings ook baie geringe hoeveelhede gasvormige SO<sub>2</sub> of sy oplossing die fluoressensie van mineraalolies kan uitdowe. 'n Mens kan hieruit dus die konklusie trek, dat die stof wat die fluoressensie in die olie veroorsaak, slegs in baie geringe hoeveelhede aanwesig kan wees. Hoogswaarskynlik kan dit dus nooit 'n kriterium vir die gehele olie oplewer nie.

In verband hiermee en met die bovermelde voorlopige oksidasieproewe wat die werk van TAUSZ indirek bevestig, is besluit om ondersoekinge aan olies met behulp van die Ramaneffek uit te voer.

## § 2. *Ramaneffek van transformatorolies.*

Waar die Ramaneffek in teenstelling met fluoressensie van vloeistowwe 'n direkte beeld gee van die opbou van die molekule waaruit die stof bestaan, is dit te verwag dat met veroudering van die olie ook inderdaad 'n verandering in die Ramaneffek sal plaasvind.

Die gebruikte opstelling het bestaan uit 'n buis volgens WOOD <sup>3)</sup> wat die olie bevat het, omring deur 'n konsentriëse buis, wat as ligfilter diens gedoen het. Die 220 volt, 2.2 amp. Heraeus kwartskwiklamp is saam met die Ramanbuis in 'n gewitte ketel gemonteer (Vir figuur en verder beskrywing hiervan, sien Hoofstuk II, § 1).

Die opnames is gemaak met behulp van 'n klein Fuess-spektrograaf, op Agfa-Isochrom en Agfa-Superpan plate. Dit het geblyk dat nieteenstaande die gebruik van verdunde K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> oplossing as ligfilter en sterk koeling van die kwiklamp, die gewone trans-

<sup>1)</sup> J. KOWALSKI, Phys. Zs. **12**, 956, 1911.

<sup>2)</sup> J. TAUSZ en A. RABL, Erdöl und Teer, 106, 1931.

<sup>3)</sup> WOOD, Phil. Mag. **6**, 729, 1928.

formatorolies nog te sterk gefluoresseer het om die Ramanlyne sigbaar te kan maak. Sodoende is oorgegaan tot 'n s.g. parafinum liquidum, d.w.s. 'n suiwer alifate-naftene mengsel. Om goeie Ramanspektra te verkry was 'n 8-urige beligting nodig. Die verkrege resultate het getoon dat 'n mens nie alleen van Ramanlyne of selfs van diffuse Ramanlyne by genoemde olie mag praat nie, maar dat hier ook sprake was van „Ramanbande”. Hierdie bande wat 'n breedte van ongeveer  $145 \text{ cm.}^{-1}$  besit, toon 'n skerp blou kant, maar is na die rooi kant toe 'n bietjie diffuus. Hulle afstand van die gronlyn (gemeet vanaf die blou kant van die band) bedra  $2838 \pm 7 \text{ cm.}^{-1}$  By die fotometreer van die plate het geblyk dat die bande dig by hulle middel 'n minimum vertoon het. Benewens die bande het die fotografiese opnames ook Ramanlyne vertoon. Hierdie, vir Ramanlyne taamlik skerp, lyne het 'n beduidende minder intensiteit as die bande. Hulle afstand van die grondlyne bedra  $1440 \text{ cm.}^{-1} \pm 0.8 \%$ . KOHLRAUSCH <sup>1)</sup> gee die „normaalwaardes” <sup>2)</sup> van die drie C-H frekwensies in die metileen-groep ( $>\text{C}-\text{H}$ ) aan as 1440, 2854 en  $2945 \text{ cm.}^{-1}$ . Die gevonde waardes vir die parafinum liquidum nl.  $1440 \text{ cm.}^{-1}$  en 'n tweedelige band wat strek van  $2838 \text{ cm.}^{-1}$  tot ongeveer  $2983 \text{ cm.}^{-1}$  kan dus sonder meer aan C-H trillinge toegeskrywe word. Opmerklik is die feit dat hoewel die beide hoë frekwensies baie duidelik „konstitusioneel beïnvloed” is (bewys deur die vervaag van die lyne tot bande) dit by die lae frekwensie van  $1440 \text{ cm.}^{-1}$  vrywel nie bespeur kan word nie.

Vervolgens is die olie geoksideer deur dit etlike ure aan 'n suurstof atmosfeer bloot te stel en gedurende hierdie tyd op 'n temperatuur van  $103^\circ \text{ C.}$  te hou.

By die eerste monster wat 54 uur geoksideer is, was bowendien nog elektrolietiese koper as katalisator toegevoeg. Na afloop het die olie enigsins troebel geword. Daar dit vanweë die groter absorpsie van die olie en waarskynlik ook vermeerderde fluoressen-

1) K. W. F. KOHLRAUSCH, Der Smekal-Raman-Effekt, 1931.

2) Onder „normaalwaardes” word verstaan daardie frekwensies van 'n  $\text{CH}_2$  groep, wanneer dit aan altwee kante deur gelyke  $\text{CH}_2$  groepe geflankeer word; die bekende afskermende werking van genoemde groepe bewerkstellig dat die middelste  $\text{CH}_2$  groepe vrij is van „konstitusionele beïnvloeding” deur eventueel aangrensende, vreemde atome of atoomgroepe soos  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{NH}_2$  ens.

sie, 'n oënskynlike verswakking van die C-H bande sou kan voorspieël, is, voordat tot 'n Ramanopname oorgegaan word, die olie eers 24 uur met Norit behandel en gefiltreer. Dit was vol-doende om die olie weer byna volkome blank en helder te maak.

In verband hiermee word die volgende opgemerk.

'n Paraffienolie 2 K is 118 uur by  $104^{\circ}$  C. onder atmosferiese druk met suiwer suurstof geoksideer. Na afloop was die olie ligbruin gekleur. Die suurgehalte van die olie is bepaal deur 5 kcm. daarvan op te los in 40 kcm. bensol, hieraan 20 kcm. blou indikator toe te voeg en te titreer met  $\frac{N}{T}$  NaOH. Vervolgens is hierdie monster 'n paar dae met Norit geskud, gefiltreer, en opnuut die suurgraad bepaal. Dit het die verrassende resultaat gelewer dat deur hierdie eenmalige behandeling die suurgehalte van die olie reeds tot bijna die helfte verminder was. Dit is dus nie uitgesluit nie dat hierdie metode ook in die tegniek sy belang behou by die regenerasieproses van transformatorolies.

Die spektrografiese opnames van die 54 uur geoksideerde en tewens gefiltreerde olie het gewys dat die Ramanbande verswak was, vergelyk met die ongeoksideerde olie. Nuwe te verwagte lyne van die C-O vibrasie (afkomstig uit die gevormde karkboksiel groepe) kon by hierdie geringe oksidasie nog nie bemark word nie. Tewens is 'n verandering gekonstateer in die spektrale intensiteitsverdeling van die fluoressensie wat egter, deur die in hierdie geval moeilik te bepale korreksie vir absorpsie, nie reël behoef te wees nie.

### § 3. *Raman-effek by ander chemiese reaksies.*

Na die voorlopige eksperimente met transformatorolies het dit wenslik gelyk om eers die oksidasieverloop van eenvoudige kool-waterstowwe na te gaan, sodat hierdie gegewens en ervarings 'n leidraad sou kan vorm vir die bestudering van die spektrum van die baie gekompliseerde olies. Die eersvolgende metode wat voor die hand lê, nl. die gefraksioneerde destillasie van die olies is nie probeer nie, maar dadelik is oorgegaan tot die oksidasie van bensol, 'n stof wat chemies en opties al baie dikwels en grondig ondersoek is. Dit het egter spoedig geblyk dat na 'n 40-urige oksidasie van die bensol (deur dit te kook in 'n kolf met terug-

vloeikoeler en die gebruik van koper as katalisator) daar geen veranderinge in die Ramanspektrum opgetree het nie; alleen kon ons 'n toename van die fluoressensie konstateer. Omdat hierdie reaksie dus kenlik besonder langsaam verloop, is besluit om eers 'n willekeurige chemiese reaksie volkome met die Raman-effek te vervolg, aangesien 'n ander, vir ons doel geskikte, oksidasieproses nie voor die hand gelê het nie.

Die eise wat aan die reaksie gestel moes word was baie, en bowendien moeilik te verwesenlik. Hier volg die vernaamste:

1. Die chemiese reaksie moet eenvoudig wees, liefs monomolekulêr, met in ieder geval skerp gedefinieerde eindprodukte.
2. Die snelheid van die reaksie moes nie te groot of te klein wees nie, en by voorkeur reëlbaar.
3. Die reaksie mag nie by kamertemperatuur verloop nie, altans nie gedurende die Ramanopname nie.
4. Die Ramanlyne van die begin- en eindprodukte moes baie sterk wees, en mog nie steurend dig in mekaar se nabyheid gelê het nie.
5. Die stowwe wat aan die reaksie deelneem mag nie fluoresseer nie, ook nie by 'n reeds hoë omsetting nie. (Fluoressensie, wat met die blote oog nouliks waargeneem kan word, kan al hinderlik werk by die intensiteitsmetinge van die dikwels reeds swak Ramanlyne).

Verskillende chemiese reaksies is in oorweging geneem, vernaamlik esterifikasieprosesse <sup>1)</sup> totdat 'n ideale oplossing gevind is in fotochemiese reaksies, en wel in die besonder die omsetting van chloroform deur chloor, onder die invloed van lig, in tetrachloormetaan:



Deur die tref van die nodige maatreëls, soos in die volgende Hoofstuk bespreek word, het hierdie reaksie voldoen aan die bogenoemde eise.

---

<sup>1)</sup> Sien ook: PARTHASARTHY, Phil. Mag. **17**, 471, 1934.

## HOOFSUK II.

### Fotochlorering van chloroform: Eksperimentele gedeelte.

#### § 1. *Die Ramanopstelling en meetresultate.*

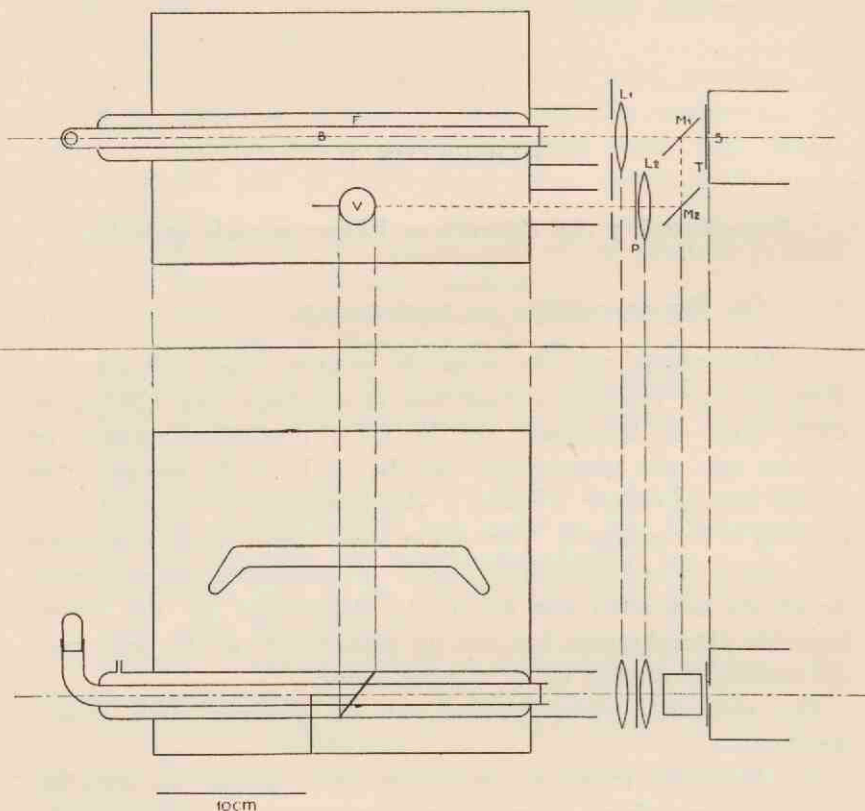
'n Meetmetode van die volgende prinsiep word gebruik. Vir mengsels van bekende konsentrasie-verhoudinge van  $\text{CHCl}_3$  en  $\text{CCl}_4$  word die intensiteit van die  $\text{CCl}_4$  Ramanlyne gemeet en uitgeset teen die konsentrasie van die  $\text{CCl}_4$  in die mengsel. Op hierdie manier verkry 'n mens 'n ykingskromme vir die  $\text{CCl}_4$  verhouding in die mengsels. Vervolgens word chloor onder intensiewe beligting enige tyd deur  $\text{CHCl}_3$  gelei, 'n Ramanspektrum opgeneem en uit die intensiteit van die  $\text{CCl}_4$  Ramanlyne en die tevore bepaalde ykingskromme kan nou die persentasie van die gedurende die reaksie gevormde  $\text{CCl}_4$  afgelees word.

Die genoemde ykingskromme kan op drieërlei wyse verkry word:

- 1°. Kan die kwiklamp gedurende elke opname op dieselfde stroomsterkte, spanning en temperatuur gebrand en die beligtingstyd steeds dieselfde gehou word. Op hierdie manier bly die produk van ingestraalde intensiteit en beligtingsduur konstant en kan 'n mens sonder meer die swarting op die fotografiese plaat van die  $\text{CCl}_4$  Ramanlyne as maatstaf gebruik. Omdat egter onvermydelike, klein veranderinge sal optree by die ontwikkel en in die emulsie van die plaat, sal altyd ook nog op elke plaat 'n serie kontinue spektra van 'n geykte wolframlamp opgeneem moet word om hierdie foute te elimineer.



- 2°. Die meet van die intensiteit van sowel kwiklyn as Ramanlyn maak die konstant hou van die uitgestraalde lig van die kwiklamp oorbodig.
- 3°. Die intensiteite van die  $\text{CHCl}_3$  en  $\text{CCl}_4$  Ramanlyne kan met mekaar vergelyk word.



**FIG. 1.**  
Die optiese opstelling.

By die deur ons uitgevoerde eksperimente het ons alleen gebruik gemaak van die twee laasgenoemde metodes, omdat die konstant hou en reproduseerbaar maak van die uitgestraalde intensiteit van 'n kwiklamp oor langer tyd, indien nie onmoontlik nie, dan tog baie groot besware met hom meebring.

Die optiese opstelling wat by die gehele verder ondersoek gebruik is, is skematies weergegee in fig. 1.

Die vloeistofbuis B met inwendige deursnit 1.45 cm. en met 'n effektiewe lengte van 25 cm. het aan die voorkant 'n ingesmelte glasvenster, en is aan die agtersy na bo gebuig. Die gebuigde deel is ter vermyding van refleksies en verstrooide lig swart gemaak en kan afgesluit word met 'n slypstuk. Op die middelste buis is die vloeistoffilterbuis F aan die uiteindes vasgesmelt; hierdeur word 'n filterlaag van ongeveer 7 mm. dikte verkry. Deur die geheel op hierdie manier van glas te vervaardig kon sonder beswaar nitrobensol as filter gebruik word, terwyl die te ondersoek vloeistof ('n mengsel van  $\text{CHCl}_3$  en  $\text{CCl}_4$  versadig met HCl gas) absoluut skoon gebly het.

BÄR 1) beveel as filter aan 'n oplossing (1 : 25) van m-dinitrobensol in bensol of tetrachloorkoolstof wat toegevoeg word aan die te ondersoek vloeistof. In ons eksperimente het ons 'n oplossing van nitrobensol in bensol as uitwendige filter gebruik. Hierdeur word die 4047 Å kwiklyn ongeveer 'n faktor 10 verswak, terwyl die 4358 Å lyn met vrywel onverminderde intensiteit deur-gelaat word. Deur sy kleuregtheid en sterk onderdrukking van die fluoressensie-agtergrond was die filter vir ons doel baie geskik.

Die hoë eise wat aan die reproduseerbaarheid van die plaatsing van die buis gestel word, kon noukeurig en gemaklik vervul word deur aan die voorkant van die ketel 'n presies passende opening te maak vir die klein vooruitstekende deel van die buis (en met fluweel af te dig) en aan die agtersy buite die ketel 'n gleuf te maak juis ter grootte van die buis.

Die ketel self, wat enigszins ellipties gebuig was, het 'n lengte van 25 cm. en hoogte 21 cm. Aan die binnekant was hy geverf met 'n wit, diffuus reflekerende verf wat gemaak is volgens 'n resep van die Bureau of Standards <sup>2)</sup>. As kwiklamp word 'n normale model kwartskwiklamp van Heraeus gebruik wat 'n booglengte van ongeveer 12 cm. het en met 'n stroomsterkte van  $\pm 2.2$  amp. gebrand word. Vir koeling blaas 'n ventilator lug in die trommel; na 'n half uur stel homself 'n temperatuurewewig in. Die temperatuur word by alle eksperimente op ongeveer 43° C. gehou.

1) R. BÄR, *Helvetica Physica Acta*, **V**, 174, 1932.

2) A. H. TAYLOR: *Trans. of the Illumin. Eng. Society*, 587, 1921.  
J. W. T. WALSH: *Photometry*, bls. 217.

Verder is in die ketel op die hoogte van buis B 'n elliptiese wit vlakkie V, onder 'n sodanige hoek gestel dat die na vore gerigte deel geen direkte kwiklig ontvang nie.

Die lens  $L_1$  fokus die agterkant van buis B op die boonste helfte van die spleet S van die spektrograaf; hierdie spleet word oor sy volle lengte (1.15 cm.) benut.

Die lens  $L_2$  gee 'n taamlik goeie parallelle ligbundel afkomstig van die wit vlakkie V. Hierdie lig word deur die spieël  $M_2$  gereflekteer na die spieël  $M_1$  wat juis op halwe hoogte voor die spleet S staan, en van hier gereflekteer op die onderste helfte van genoemde spleet S. Voor hierdie spleet is daar 'n fotografiese trapverswakker T, wat so gekies is dat die boonste helfte volkome helder is, terwyl die onderste helfte drie trappies vertoon met deurlatinge van respektiewelik ongeveer 60, 28 en 6 %.

Deur nou nog 'n egaal geswarte fotografiese plaat P (deurlating  $\pm 0.4\%$ ) voor lens  $L_2$  te sit, word die direkte kwiklig juis voldoende verswak om te sorg dat met behulp van die so ontstane drie trappies in die 4358 Å kwiklyn (waarmee al die metinge ver-  
rig is) daar steeds een is wat 'n swarting op die fotografiese opname gelewer het wat nie meer as 'n faktor 2 à 3 van die  $\text{CCl}_4$  Ramanlyn verskil het nie en wel vir al die  $\text{CCl}_4$  konsentrasies van 2 % tot 100 %. 'n 1.4 mm. Breë strook swart papier wat die afskeiding gevorm het tussen die drie trappies en die blank gedeelte, het die verswakker T gekompleteer.

Die verkrege spektrum (totale hoogte 1.7 mm.) is in fig. 3 voorgestel. Deurdat 'n afbeeldende lens  $L_1$  gebruik is, word die boonste deel van die spleet nie homogeen verlig nie. Sodoende is dit noodsaaklik dat die plaat noukeurig gefotometreer word, omdat dit steeds op presies dieselfde hoogte moes gebeur. Uitmeet met 'n komparateur van tientalle van dergelike spektra, wat

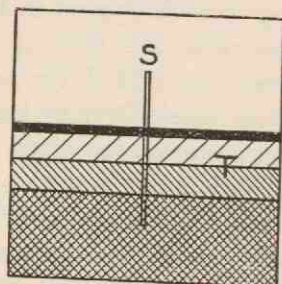


FIG. 2.  
Trapverswakker.



FIG. 3.  
Die spektrum.

oor maande geloop het, het bewys dat die lengte van die spektraallyne baie goed reproduseerbaar was. Deur nou altyd een vaste referensie punt te neem, waarvoor die skerp onderkant van die onverswakte 4358 Å lyn besonder geskik was, kon dan met behulp van die selfregistrerende mikrofotometer volgens MOLL, waarby die plaathouer 'n nonius besit, enige willekeurige punt van die spektrum op elke plaat reproduseerbaar deurgemeet word. Die blanke plaat word gemeet tussen die Ramanspektrum en die verswakte kwikspektrum, aangesien hierdie deel nie belig was nie ten gevolge van die aanwesigheid van die strokie swart papier op die trapverswakker T (fig. 2). Hiermee word dus die moeilikheid van die hinderlike „verloop” van die blanke plaat omseil.

Die enigszins lastige instelling van die apparatuur het 'n maklike beweegbaarheid van die onderdele geeis. Die feit daarenteë dat sodra die instelling eenmaal gereed is, die gehele opstelling oor 'n tydsverloop van enige maande nie die geringste verskuiwing mag ondergaan nie, het 'n buitengewone stewige konstruksie genoodsaak. Hierdie kompromis is as volg bereik:

Die spektrograaf het op 'n vlak plaat gerus wat met drie skroewe op uitgeholde metaalstukke op die tafel gesteun het en was dus maklik verstelbaar, maar tewens volkome reproduseerbaar opgestel. 'n Soortgelyke montage is aangebring vir die geheel van kwiklamp, vloeistofbuis en trommel. Die middelste gedeelte van die opstelling, nl. die lense, spieëls, diafragma's ens., is afsonderlik op 'n vierkante koperplaat gemonteer. Die spieëls was aan die agterkant gekit op 'n reghoekig gebuigde stukkie dik koper, wat met behulp van 'n skroef in 'n gleuf in die koperplaat kon geskuif word. Hulle het dus die nodige moontlikheid van translasië en rotasië besit en kon met een enkel draai van die skroef stewig bevestig word. Die lense was op 'n ronde koperstawe gemonteer wat op hulle beurt in baie noutsluitende buise wat aan die plaat gesoldeer was, gepas het. Dit het dus die nodige vertikale asook ronddraaiende beweging verskaf. Die plaat self word met 'n stang onverstelbaar

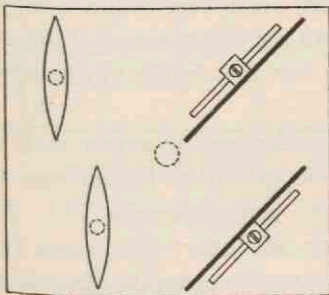


FIG. 4.

Montage van spieëls en lense.

op die tafel vasgemaak. Besondere voorsorgmaatreëls was nodig om die laaste spore van vals lig te verwyder. Dat dit essensieel is volg uit die feit dat op eenselfde plaat intensiteite opgeneem is wat ongeveer 'n faktor 10000 uitmekaar geloop het. Deur die lense egter sterk te diafragmeer (sowel buite as binne in die spektrograaf), deur die spieëls en ligopeninge heeltemal met swart kartonbuis af te skerm, deur al die onderdele dofswart te skilder (ook die bekke van die spektrograaf, omdat anders die hiervan teruggekaatste lig weer deur die spieëls op die spleet gewerp sou word) en vervolgens die geheel met swart doeke af te dek, kon selfs na 'n 5-urige beligting geen vals lig op die plaat aangetoon word nie.

Deurdat met die beskrewe opstelling nie die Rayleigh verstrooiing van die opwekkende lig gemeet word nie, maar omdat die kwiklig buite die vloeistofbuis direk gemeet word, word geen hoë eise aan die afwesigheid van stofdeeltjies in die vloeistof gestel nie. Dit vind sy oorsaak hierin dat die intensiteit van die Ramanlyne nie beïnvloed word deur eventueel aanwesige stofdeeltjies, in soverre hulle nie absorberend werk nie. Tog is, ook met die oog op die later te ondersoek chemiese reaksie, van suiwer  $\text{CHCl}_3$  en  $\text{CCl}_4$  uitgegaan en dit aan 'n tweemalige gefraksioneerde destillasie onderwerp, waarby daar weer voor gesorg is om die hele destillasie toestel uit glas op te bou. REKVELD <sup>1)</sup> het aangetoon dat die energie van die kwiklyne 4047, 4358 en 5461 Å gemeet deur refleksie aan 'n magnesium-oksied laag ooreenstem met dié wat daadwerklik werksaam is in die buis vir die opwekking van Ramanlyne. A fortiori sal ook die klein fluktuasies van die monochromatiese ligbron soos gemeet aan die elliptiese wit vlakke V (fig. 1) natuurgetrou die veranderinge van die, in die vloeistofbuis werksame, opwekkende lig weergee.

Al die metinge gedurende die hele ondersoek is verrig met die opwekkende kwiklyn 4358 Å, terwyl die gebruikte Ramanlyne vir  $\text{CCl}_4$  'n frekwensie-verskuiwing het van respektiewelik 217, 313 en 459  $\text{cm}^{-1}$  en die vir  $\text{CHCl}_3$  261 en 366  $\text{cm}^{-1}$ . Die mees verwyderde Ramanlyne lê dus slegs 89 Å van die opwekkende lyn af. Hoewel 'n mens dus 'n redelike paralleliteit van die swartings-

<sup>1)</sup> J. REKVELD, Diss. Utrecht 1931.

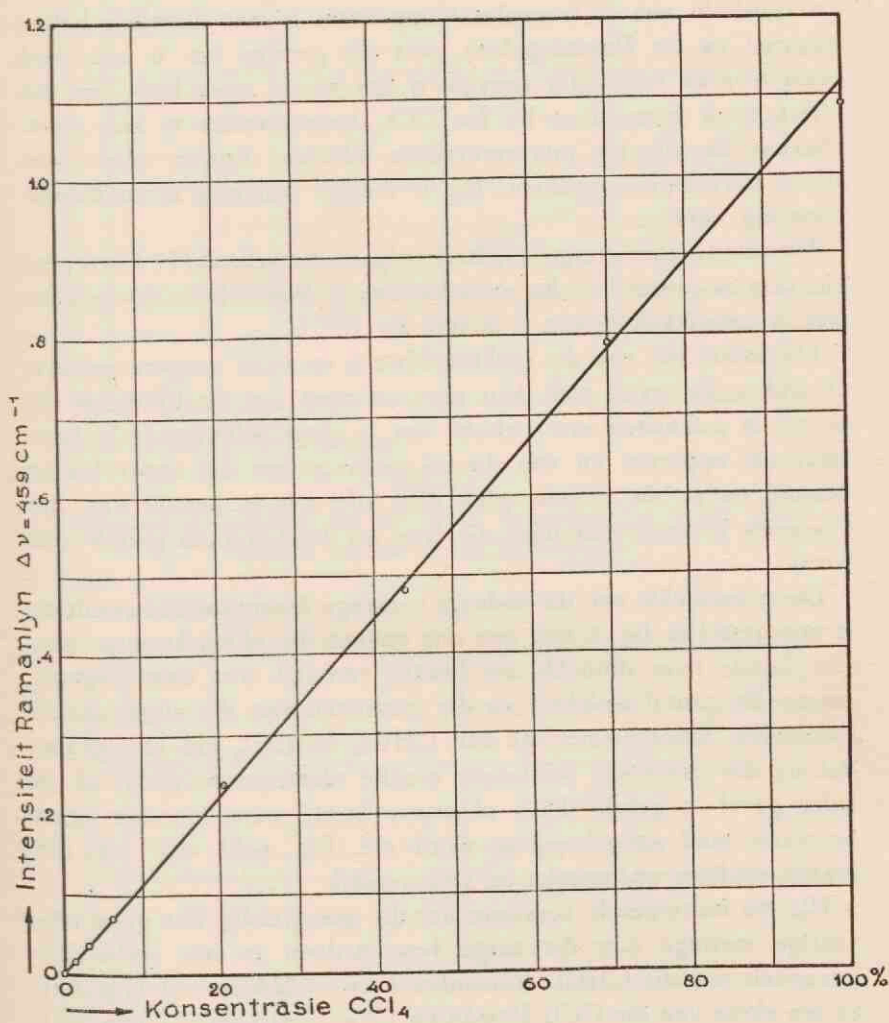


FIG. 5.

Verandering in intensiteit van die  $\text{CCl}_4$  Ramanlyn  $\Delta\nu = 459 \text{ cm}^{-1}$  as funksie van die  $\text{CCl}_4$  konsentrasie.

krommes kan verwag, is dit tog steeds weer op elke plaat gekontroleer. Omdat op elke plaat drie stelle swartingskrommes (met behulp van 'n trapspleet) opgeneem is met dieselfde beligtingstyd as die Ramanspektra, was dit gewens om 'n baie snel plaat te soek wat egter tewens 'n fyn korrel moes besit om die uiters swak Ramanlyne by lae  $\text{CCl}_4$  konsentrasies te kan meet. Hieraan het die toe juis verkrybare Double Xpress plate van Ilford bevredigend voldoen. By 'n 1-urige beligting is voldoende swarting verkry.

Die intensiteitsmetinge is geheel volgens die gebruikelike Utrechtse metodes uitgevoer <sup>1)</sup>. As ontwikkelaar is Rodinal 1 : 20 gebruik met 'n ontwikkelyd van 6 minute by  $18^\circ \text{C}$ .

Die intensiteit van die spektraallyne is op twee maniere gemeet, en wel in die eerste plek deur punt vir punt van die fotogram om te set in intensiteit met behulp van 'n deur WOUDA <sup>2)</sup> gekonstrueerde apparaat en van die so verkregte lyn die oppervlak te bepaal, en in die tweede plek deur die top te bepaal van die vloeiende kromme wat deur die lyne op die fotogram getrek kan word.

Die gemiddelde van die sodanig verkregte kwantitatiewe resultate is voorgestel in fig. 5 wat ons dus tewens die ykingskromme gee. Die figuur toon duidelik die lineêre verband wat daar bestaan tussen die aantal molekule en die intensiteit van die uitgestraalde Ramanlyn; absorpsiemetinge aan  $\text{CHCl}_3$  en  $\text{CCl}_4$  het nl. getoon, dat by die gebruikte golflengte hierdie vloeistowwe geen, of in ieder geval 'n gelyke klein absorpsie besit, sodat hiervoor geen korreksie hoef aangebring te word nie. Dit geld ook vir die brekingsindices wat minder as 1 % verskil.

Hierdie oortuigende resultate het dit geregverdig dat geen uitvoerige metinge aan die orige lyne gedoen is nie, sodat die intensiteit van die  $\text{CHCl}_3$  Ramanlyn ( $\Delta\nu = 366 \text{ cm.}^{-1}$ ) (fig. 6a) en ten slotte van die  $\text{CCl}_4$  Ramanlyn ( $\Delta\nu = 313 \text{ cm.}^{-1}$ ) (fig. 6b) alleen deur die bepaal van hulle top vasgelê is.

Beskou ons die resultate nader, dan val in die eerste plek op dat die lineêre verband tussen die aantal molekule en die uitgesonde

<sup>1)</sup> Verg. ORNSTEIN, MOLL en BURGER, Objektive Spektralphotometrie, Braunschweig 1932.

<sup>2)</sup> J. WOUDA, Zs. f. Phys., 79, 511, 1932.

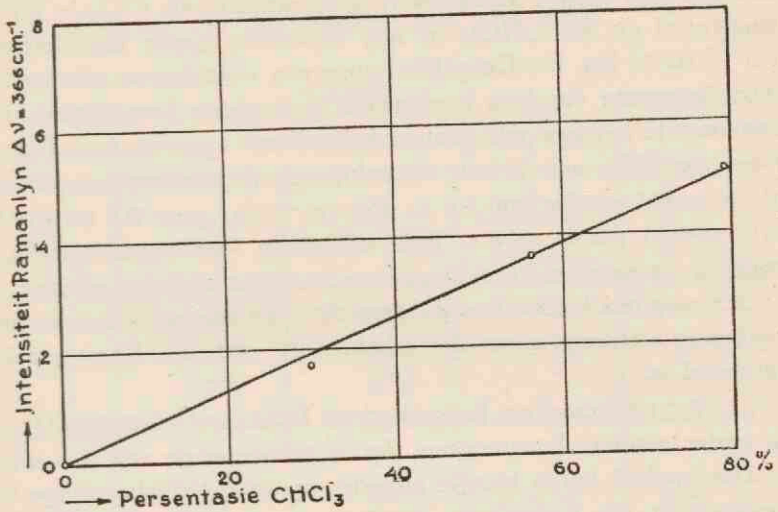


FIG. 6a.

Verandering in intensiteit van die CHCl<sub>3</sub> Ramanlyn  $\Delta\nu = 366 \text{ cm.}^{-1}$  as funksie van die CHCl<sub>3</sub> konsentrasie.

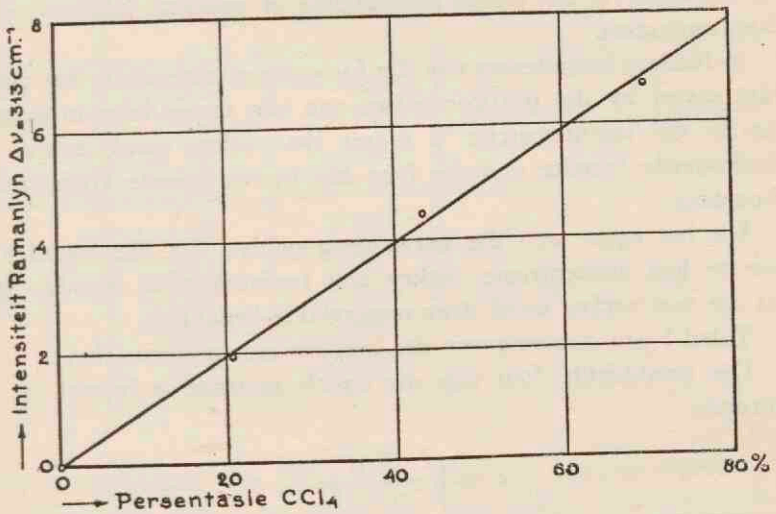


FIG. 6b.

Verandering in intensiteit van die CCl<sub>4</sub> Ramanlyn  $\Delta\nu = 313 \text{ cm.}^{-1}$  as funksie van die CCl<sub>4</sub> konsentrasie.



intensiteit vir altwee vloeistowwe geld, waarby die  $\text{CCl}_4$  'n dipoolmoment 0 en die  $\text{CHCl}_3$  'n nog betreklike klein dipoolmoment  $1.0 \times 10^{-18}$  het. ('n Dergelike keuse van vloeistowwe met geringe dipoolmomente voorkom bowendien grotendeels komplikasies soos assosiasie). Tewens geld genoemde lineêriteit egter vir twee Ramanlyne van  $\text{CCl}_4$ , wat 'n baie uiteenlopende depolarisasiegraad toon, nl.  $\rho = 0.1$  vir die lyn  $\Delta\nu = 459 \text{ cm.}^{-1}$  en  $\rho = 0.8$  vir die lyn  $\Delta\nu = 313 \text{ cm.}^{-1}$ , d.w.s. lyne afkomstig van respektiewelik 'n volledig simmetriese kernvibrasie en 'n opties aktiewe vibrasie.

Ons mag dus konkludeer dat tans deur die kwantitatiewe metinge noukeurig eksperimenteel die inkoherensie van die Ramanstraling vasgestel is.

Vroeëre ondersoekers [uitgesonderd POKROWSKI-GORDON<sup>1)</sup>] het op ander maniere kon aantoon dat 'n inkoherensie wel te verwag is. Hoofsaaklik berus hierdie metodes op intensiteitsbepalinge van mengsels in die buurt van die kritiese punt<sup>2)</sup>. Die Tyndallstrooiing wat op digtheidsskommeling terug te voer is, is by die kritiese punt baie sterker, terwyl die Ramanstrooiing, indien inkoherent, hiervan onafhanklik behoort te wees. Ook is metinge verrig by die oorgang van damp na vloeistof, dog was hulle almal te onnoukeurig om tussen gedeeltelike of volkome inkoherensie te kan onderskei.

'n Nadere bestudering van die fotogram-metresultate het getoon dat sowel by die grafiese uitset van die oppervlakte-intensiteite as by die topintensiteite 'n reguit lyn verkry word, m.a.w. die halfwaarde breedte van die lyne bly by variërende konsentrasie, konstant.

Dit het egter teen die verwagting geblyk dat die waardes by nie te hoë konsentrasie verkry met topintensiteite, minder spreid as die wat verkry word deur oppervlakte-bepalinge.

Tabel I gee 'n oorsig van die bereikte meetnoukeurigheid.

Die gemiddelde fout van die enkele metinge is bepaal uit die formule

$$\varepsilon = \sqrt{\frac{\sum d^2}{n-1}}$$

<sup>1)</sup> POKROWSKI-GORDON, Ann. d. Phys. 4, 488, 1930.

<sup>2)</sup> Verg. o.a. BOGROS-ROCARD, C.R. 186, 1712, 1928.

PLACZEK, Proc. Amsterdam 33, 832, 1930.

waarin:

$d$  = afwyking van die rekenkundige gemiddelde.

TABEL 1.

Konsentrasie afhanklikheid van die intensiteit vir  $\Delta\nu = 459 \text{ cm.}^{-1}$  van  $\text{CCl}_4$ .

| Persentasie $\text{CCl}_4$<br>(by gewig) | Top<br>intensiteit                   | Opp.<br>intensiteit                  | Gemiddelde<br>fout van een<br>enkele top<br>int. meting | Gemiddelde<br>fout van een<br>enkele opp.<br>int. meting |
|--|--------------------------------------|--------------------------------------|---|--|
| 8 %                                      | .069<br>.075<br>.072                 | .064<br>.070<br>.078                 | 4.16 %  | 14.1 %   |
| 25 %                                     | .22<br>.23<br>.27<br>.24             | .24<br>.22<br>.28<br>.26             | 8.65 %  | 10.3 %   |
| 50 %                                     | .46<br>.49<br>.49                    | .47<br>.47<br>.50                    | 3.68 %  | 3.61 %   |
| 75 %                                     | .83<br>.76<br>.77                    | .86<br>.73<br>.77                    | 4.0 %   | 8.46 %   |
| 100 %                                    | 1.03<br>1.13<br>1.14<br>1.01<br>1.14 | 1.04<br>1.16<br>1.08<br>1.08<br>1.06 | 5.9 %   | 4.2 %  |

Tot konsentrasies van 75 %  $\text{CCl}_4$  dus (die hoogste bereik by die reaksie self; sien § 3) word met een enkele top-intensiteitsmeting 'n fout gemaak van gemiddeld 5.1 % terwyl dit by die veel tydrowender oppervlakte-intensiteitsbepaling, geneem oor al die

$\text{CCl}_4$  konsentrasies, 8.1 % bedra. Van hierdie feit is gebruik gemaak by die reaksiemetinge.

Gaan dit alleen om die bepaling van 'n ykingskromme, dan kan 'n ewe noukeurige dog sneller metode gevolg word wat reeds op bls. 12 onder ten 3<sup>o</sup> genoem is. Die resultate wat hiermee verkry is, is verenig in § 3.

## § 2. Die opstelling vir die fotochemiese reaksie.

Die oorspronklike metode waarby chloor deur chloroform in 'n silindriese vat met vlak boom gelei is, onder gelyktydige beligting van 'n parallele ligbundel afkomstig van 'n 75-watt outolampie, het vanweë te geringe ligintensiteit onvoldoende omsetting gegee in 'n redelik korte tyd.

Dit het ons genoodsaak tot die uitwerk van 'n geheel ander beligtingsmetode.

Vir hierdie doel is 'n reaksievat gekonstrueer soos aangegee in fig. 7.

Die geheel, soos trouens al die onderdele uit die opstelling wat met chloor in kontak gekom het, was uit glas vervaardig <sup>1)</sup>. Dit het bestaan uit twee afsonderlike, silindriese buise A en B (diameter = 5 cm.) wat met 'n slypstuk noukeurig op mekaar gepas het. In B is 'n buis ingesmelt wat aan die onderkant uitgetrek was in 'n fyn omgebuijgde kapillêr (deursnit  $\pm 0.15$  mm.). Onmiddelik hierbo was 'n tweede buis C (deursnit 8 mm.) aangebring met talryke klein openinge oor die hele lengte daarvan. Die chloroform het die silindriese buis A wat buite die slypstuk 'n lengte van 16 cm.

het, gevul tot 'n hoogte van ongeveer 7 cm. Chloor word nou deur die kapillêr gepers en styg in fyn gasbelletjies binne die leibuis C. Sodoende word die vloeistof goed geroer, terwyl die oppervlak tog byna volkome glad bly, en tewens geen hinderlike ligrefleksies

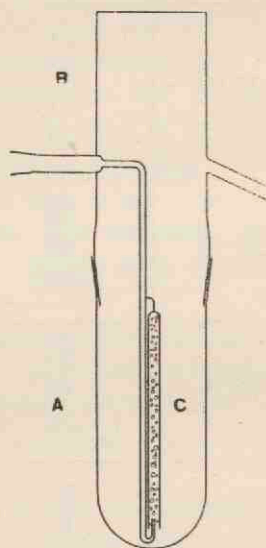


FIG. 7.  
Die reaksievat.

<sup>1)</sup> Graag betuig ek die glasblaser, meneer V. D. LEY, my dank vir die kundige vervaardiging van hierdie onderdele.

kan optree aan die anders op willekeurige wyse opstygende gas nie. Die oplos van die chloor wat deur die intensiewe roering onafhanklik van die diffusie is, het selfs onder die intensiefste beligting 'n volkome homogeen gekleurde vloeistof gegee.

Die reaksievat word geplaas in die middel van 'n vertinde yster silinder, 52 cm. hoog en 45 cm. in deursnit. Die binnekant hiervan, benewens al die voorwerpe wat hul hier bevind, word met dieselfde verf wit geskilder as die Raman-trommel (sien bls. 21). Twee 220 volt 150 watt lampe wat hulle stroom van akkumulatore betrek het, staan aan beide kante van die reaksievat, sodanig afgeskerm dat geen direkte lig die vloeistof tref nie. Die lighomogeniteit wat in 'n dergelike „Ulbricht bol" altyd baie goed is bo die golflengte 4500 Å <sup>1)</sup> verminder onder hierdie golflengte deurdat die refleksiekoëffisiënt van die wit verf dan afneem en wel tot 70 % by 4000 Å. Dit is getoets met 'n seleen sperlaagsel oor die gebruikte golflengtegebied van ongeveer 3900—5000 Å. Uit hierdie metinge het ook geblyk dat in die reaksievat die lighomogeniteit op een en dieselfde hoogte oor verskillende hoeke geneem, nog baie goed was dog enige persente verloop het oor die hoogte van die vloeistofkolom. Uit die absorpsiemetinge (Hoofstuk III) sal volg dat dit geen beswaar lewer nie.

'n Groot deuropening in die sykant van die silinder staan 'n gemaklike verwydering en reproduseerbare herinstelling van die reaksievat toe.

'n Ventilator het vir afkoeling 'n sterk lugstroom deur die silinder geblaas, terwyl deur reëling van die watertoevoer in die watermantel wat om die onderste deel van die reaksievat aangebring is, die temperatuur van die chloroform op ongeveer 1° C. konstant gehou kan word.

Vir die reaksiemetinge is 'n baie konstante chloorstroom essensieel. Ons het hierdie konstante stroom op die volgende wyse kon verwesenlik. Twee 10 L. flesse wat 'n hoogteverskil van  $\pm 1.50$  M. het en waarvan die onderste met chloor versadigde water gevul is, staan met mekaar deur middel van 'n glasbuis in verbinding (fig. 8).

Chloor word uit 'n chloorbombe in die onderste fles gepers.

<sup>1)</sup> Sien: H. C. HAMAKER, Diss. Utrecht, 1934.

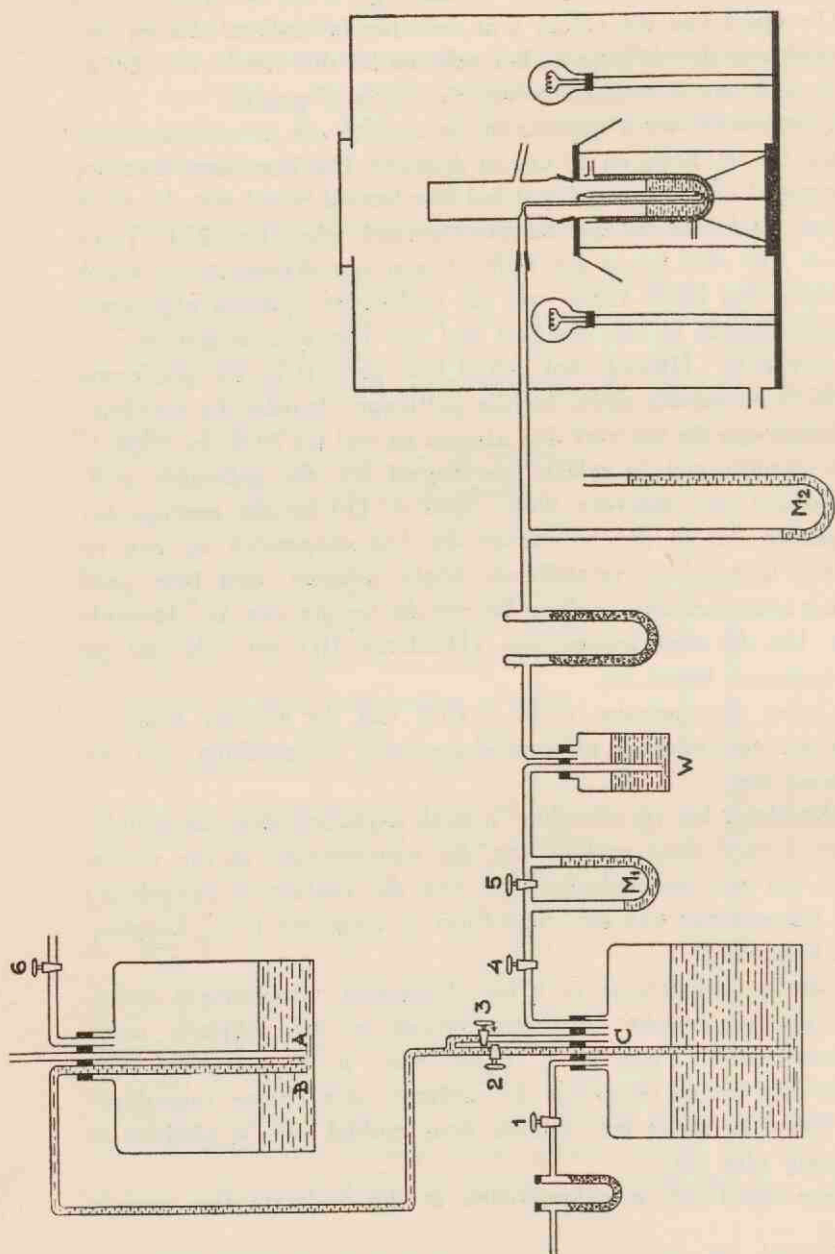


FIG. 8. Opstelling vir die bestudering van die fotochemiese reaksie.

totdat byna al die water na die boonste fles verplaas is. Krane 2 en 6 word nou gesluit, 3, 4 en 5 geopen. Water word dan oorgehewel uit die boonste fles en verplaas die chloor uit die onderste fles deur die buise na die reaksievat. Na 'n korte tyd is genoeg water uit die boonste fles verdwyn om die druk by die onderent van buis A (en dus B) atmosferies te maak, onafhanklik van die stand van die water in genoemde fles. Dog ook die stygende water in die onderste fles kan die druk by punt C nie beïnvloed nie, sodat gedurende die hele chloorverplasing die druk op die gas konstant bly en wel gelyk aan 'n kolom water met hoogte BC. Die chloorstroom kan deur kraan 4 gereël word.

Omdat kraanvet deur chloor aangetas word moes dit vermy word. In plaas hiervan is vir die digting gebruik gemaak van fosforpentoksied wat met 'n bietjie water tot 'n stroopagtige vloeistof word. Dit het geblyk dat die „invet" van kraan 4 met groot sorg moes geskied; alleen die juiste viskositeit en gebruikte hoeveelheid van die fosforsuur kon 'n konstante chloorstroom gewaarborg het. Onder geskik gekose omstandighede egter was slegs 2 of 3 maal 'n geringe byreëling van kraan 4 gedurende 'n beligtingsperiode van vier uur nodig. 'n Verder voordeel verbind aan die opstelling was dat sonder onderbreking van die chloorstroom, wanneer gewens, byvulling uit die chloorbombe kon plaasvind. 'n Bestudering van fig. 8 sal toon hoe dit met die verskillende krane gereël kan word.

Die bepaling van die absolute hoeveelheid chloor wat deur die reaksievat per sek. gestroom het, het geskied deur die tel van gasbelle wat deur die wasfles W geborrel het. Die konstant bly, en eventueel tot die juiste waarde terugbring is gekontroleer met die manometers  $M_1$  en  $M_2$ . Die gevoeligheid van die manometer  $M_1$  kon binne wye grense gevarieer word deur die gasweg met behulp van kraan 5 te vernou of verwyd, sodoende word die drukverskil in die twee bene van die U-buis respektiewelik vermeerder of verminder. Die vulvloeistof vir manometer  $M_2$  was, net soos by  $M_1$ , water. Hierdie manometer het gedien vir die meet van die gasdruk in die kapillêr van die reaksievat.

Die voordeel van eersgenoemde manometer was dat met 'n enkele

oogopslag die chloorstroom deur W vasgestel kon word. Bowendien, as byreëling met kraan 4 noodsaaklik geblyk het, was hierdie manometer onontbeerlik.

Die manometer  $M_2$  vervul 'n tweeledige doel, en wel kan in die eerste plek hiermee 'n klein lek in die leiding van wasfles tot uitmondning van kapillêr vasgestel word, iets wat af en toe voorgekom het en sy vaak oorsaak gevind het in die baie slypstukke wat deur dreuning van mekaar losgeraak het; m.a.w. hierdie manometer het die feit gekontroleer dat die totale, gemete chloorstroom in  $M_1$  en W ook werklik deur die kapillêr gepers is. In die tweede plek het geblyk dat hierdie manometer soms plotseling 'n verhoogde druk getoon het, hoewel die chloorstroom dieselfde gebly het. Hierdie drukvermeerdering is veroorsaak deur deeltjies vuil wat in die kapillêr tereg gekom het en soldoende die opening vernou het. Dit het kleiner gasbelle ten gevolg gehad, waardeur die oplosnelheid vermeerder het. Hierdie moeilikheid is in later eksperimente omseil deur 'n wyer kapillêr te gebruik (sien § 5).

Geen besondere voorsorgmaatreëls is geneem vir die reinig van die chloorgas nie. Dit is slegs tweemaal gewas en vervolgens deur 'n ekstra groot U-buis met  $\text{CaCl}_2$  gedroog.

Voor die  $\text{CHCl}_3$  gebruik kan word, moet dit eers voorbehandel word. Na chloor enige tyd deurgelei is onder gelyktydige beligting het die vloeistof nl. troebel geword. Op verskillende maniere kon ons aantoon dat dit aan water te wyte was. 'n Plousibele verklaring is om aan te neem dat die  $\text{CHCl}_3$  'n bietjie vogtig is voor dit gebruik word. Begin die reaksie te loop, dan word die sterk water-aantrekkende gas  $\text{HCl}$  gevorm, waardeur die water 'n emulsie vorm. Word lank genoeg deurgegaan met die reaksie, dan verdwyn die water vanself. Elke nuwe monster is om hierdie rede eers een uur voorbelig (waarby tewens chloor deurgelei word). Die water is daarna met behulp van gewone filtreerpapier afgefiltreer. Word die so voorbereide chloroform weer in die reaksie gebruik, dan bly dit helder. Hierna kan tot 'n serie metinge oorgegaan word, wat steeds bestaan het uit vier uur chloor deurlei (waarvoor gewoonlik ongeveer 9 L. gebruik is) en vervolgens die opneem van 'n Raman-spektrum van die vloeistof met die in § 1 beskrewe opstelling. Dit is enige male herhaal, tot 'n voldoende groot omsetting verkry was.

## § 3. Meetresultate.

In fig. 9 is die meetpunte van dusdanige reekse weergegee. Die  $\text{CCl}_4$  konsentrasies is nie afgelees van die ykingskromme op bls. 25 nie, maar van 'n kromme waarby die verhouding intensiteit van  $\text{CCl}_4$  Ramanlyn

uitgeset is teen die persentasie  $\text{CCl}_4$   
 " "  $\text{CHCl}_3$  "  
 Hierdie metode het drie voordele gehad:

- 1°. Lê die twee Ramanlyne, wat gemeet moet word, vlak by mekaar en kon dus met een swartingskromme volstaan word.
- 2°. Mog die vloeistof gedurende die reaksie 'n bietjie troebel of om ander redes absorberend word, dan bly die intensiteitsverhouding van die twee Ramanlyne tog dieselfde, terwyl die verhouding  $\frac{\text{intensiteit van } \text{CCl}_4 \text{ lyn}}{\text{ " " kwik "}}$  sou afneem.
- 3°. In die gebruikte meetbereik is die metode gevoeliger, omdat tans tegelykertyd, twee konsentrasies gemeet word, wat in teengestelde rigting verloop.

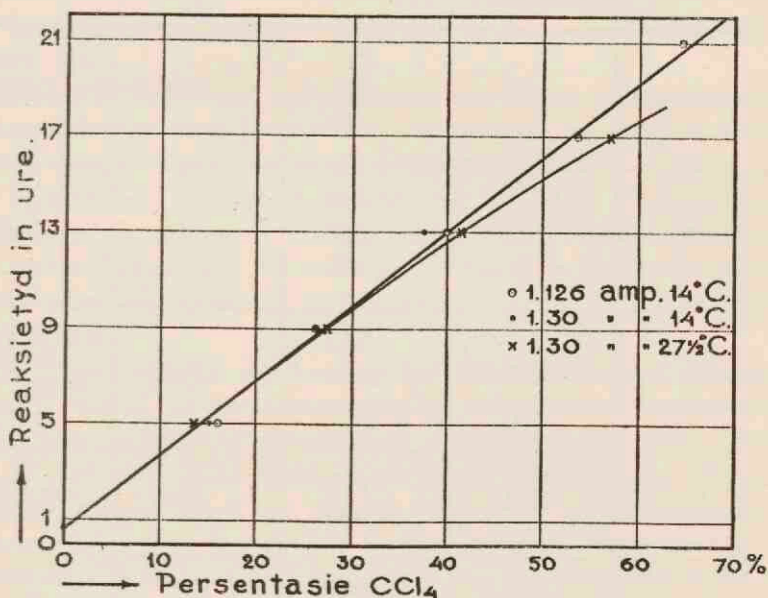


FIG. 9.

Hoeveelheid gevormde  $\text{CCl}_4$  as funksie van die reaksietyd.



By die eerste meetserie is van altwee ykingskrommes gebruik gemaak, en is inderdaad 'n groter noukeurigheid met hierdie metode vasgestel. Bowendien is die uitmeet van die plate nog weer aansienlik versnel, deur uit een  $9 \times 12$  cm. plaat twee  $6 \times 9$  cm. plate te sny, waarvan op die een die swartingsmerke en op die ander drie Ramanspektra opgeneem kon word. Die twee plate is in dieselfde bad tegelyk ontwikkel.

Tabel II gee 'n oorsig van die bereikte noukeurigheid (Gekies is monster I, by 'n beligtingsstroomsterkte van 1.126 amp. en temperatuur van  $14^{\circ}$  C., die resultate waarvan in fig. 9 uitgesit is).

'n Vergelyk met Tabel I (waar die gemiddelde fout ongeveer 5.1 % bedra het) toon dat hierdie nuwe metode met 'n gemiddelde

TABEL II.

Bereikte meetnoukeurigheid van intensiteitsmetinge by die reaksieverloop.

| Beligtingstyd<br>in ure | Gevormde per-<br>sentasie $\text{CCl}_4$<br>(uitgedruk in<br>molekuleaantal) | Ton intensiteit<br>$\text{CCl}_4$ Ramanlijn<br>gedeel deur<br>Ton intensiteit<br>$\text{CHCl}_3$ Raman-<br>lijn | Gemiddelde | Gemiddelde<br>fout van een<br>enkele meting |
|-------------------------|--|---|------------|---|
| 5                       | 15.8   | .217  | .228       | 7.3 %                                       |
|                         |  | .219  |            |   |
|                         |  | .247  |            |   |
| 9                       | 26.5   | .363  | .368       | 1.2 %                                       |
|                         |  | .372  |            |   |
|                         |  | .368  |            |   |
| 13                      | 40.0   | .583  | .566       | 2.9 %<br>[37 % ?]                           |
|                         |  | .404  |            |   |
|                         |  | .710  |            |   |
| 17                      | 53.4   | .694  | .694       | 0.0 %                                       |
|                         |  | .693  |            |   |
| 21                      | 64.4   | .780  | .818       | 6.6 %                                       |
|                         |  | .795  |            |   |
|                         |  | .880  |            |   |

fout van 3.6 % (hierby is die duidelik foutiewe waardes van die laaste twee metinge by 40 %  $\text{CCl}_4$  weggelaat) waarskynlik nog noukeuriger is as die oorspronklike.

Die oorsaak moet vermoedelik in die groter breedte van die Ramanlyne t.o.v. die kwiklyne gesoek word. Die eerste geval vergemaklik nl. die skatting van die top van die lyn.

Soos uit fig. 9 blyk, val die krommes verkry met 'n ongeveer faktor 3 uiteenlopende intensiteite in die silinder, saam (die stroomsterktes van die 150-watt lampe het respektiewelik 1.126 amp. en 1.30 amp. bedra); terwyl die snelheid van  $\text{CCl}_4$ -vorming by  $27\frac{1}{2}^\circ \text{C}$ . 'n bietjie groter is. (Die metinge by die hoër temperatuur is verkry deur warm water deur die koelmantel om die reaksievat te laat stroom).

Die saamval van die krommes word verklaar deur die feit dat in al die gevalle die chloorstroom dieselfde gehou is (nl. 3 gasbelle per sek. deur die wasfles W; sien fig. 8). Uit later eksperimente (§ 4 en § 5) het geblyk dat die oplosnelheid van die chloor onafhanklik was van die chloorkonsentrasie in die  $\text{CHCl}_3$  tot nog ver bo die maksimale konsentrasie wat in die eksperimente voorgekom het.

Gedurende die reaksie stel homself 'n ewewig in, waarby eweveel chloor oplos, as daar per tydseenheid aan die oplossing deur die reaksie onttrek word. Word die chloorstroom konstant gehou en die ligintensiteit vermeerder, dan sal die stasionêre chloorkonsentrasie daal tot opnuut 'n ewewig bereik word, waarby dus weer juis eweveel chloor per sek. verwyder word as in die eerste geval; m.a.w. moet ook in altwee gevalle eweveel  $\text{CCl}_4$  per tydseenheid gevorm word.

Die afwyking van die kromme by hoër temperatuur kan sy oorsaak vind in die verandering van die hoogte van die vloeistofkolom deur verdamping en verliese by die oorskink (ongeveer 13 % oor 17 uur) en 'n dientengevolge gewysigde oploskondisie. Tewens mag nie vergeet word nie dat die metinge by hoër temperature baie moeiliker is as die by lae, en dus spoediger foute insluip.

Dat die nulpunt van die krommes nie met die oorsprong saamval nie is te verwag, aangesien die eerste uur (by die „voorberei” van die  $\text{CHCl}_3$ ) geen normale reaksieverloop sal plaasvind nie.

Inderdaad kon met behulp van 'n Ramanspektrum van die

vloeistof nadat hierdie een uur voorbelig was, die konsentrasie van die gevormde  $\text{CCl}_4$  op 1 % geskat word, soos ook blykens die grafiek verwag sou word.

#### § 4. Kolorimetrisse metinge.

Om nou die reaksievergelyking te kan bepaal, moet eers die stasionêre chloorkonsentrasie bekend wees. Getrag is om hierdie konsentrasie deur titrasies te bepaal. Vir hierdie doel is die reaksie op normale wyse begin en na enige tyd skielik 'n klein hoeveelheid vloeistof met KI opgeskud en die vrygekome jodium met  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  getitreer. Die waardes het egter baie gesprei. Dit was dus wenslik om die chloorkonsentrasie gedurende die verloop van die reaksie te kan vervolg, sonder om die reaksie self te steur. Aangesien absorpsiemetinge langs foto-elektriese weg misluk het, moes toevlug

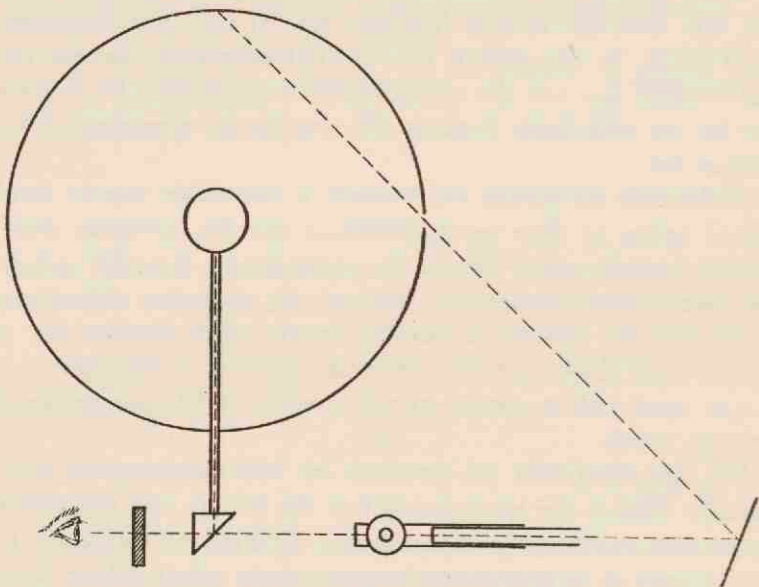


FIG. 10.

Opstelling vir die kolorimetrisse metinge.

geneem word tot kolorimetrisse bepalinge. Vir hierdie doel is 'n koperbuis (deursnit 0.75 cm.) geswart aan die binnekant en wit buite, aan die een opening met 'n reghoekige prisma voorsien, terwyl die ander kant teen die reaksievat geplaas is (sien fig. 10). Met

behulp van 'n spieël word lig uit die silinder deur 'n Baly absorpsie-buis gestuur en wel sodanig, dat die twee verkrege ligvlakke van respektiewelik reaksievat en agterkant van die silinder, deur 'n skerp rand (nl. die bokant van die prisma) geskei word. Omdat 'n oplossing van chloor in  $\text{CCl}_4$  in die Baly-buis onhoudbaar geblyk het, is gesoek na 'n kleurstof wat by die gegewe lamplig dieselfde kleur as die chlooroplossing in die  $\text{CHCl}_3$  getoon het. 'n Tartrasien oplossing in water het baie goed voldoen, veral as bowendien nog 'n blou filter ( $\text{CuSO}_4$ ) voor die oog geplaas word. Deur die in- of uitskuiw van die binneste buis in die Baly-vat kon die tartrasien laagdikte so gevarieer word tot hy, visueel, dieselfde deurlating as die chlooroplossing gegee het. Die lengte van die tartrasien kolom is dan vrywel eweredig met die chloorkonsentrasie.

Fig. 11 gee die verloop aan van 'n dergelike meting, waardeur mede 'n indruk van die behaalbare noukeurigheid verkry kan word.

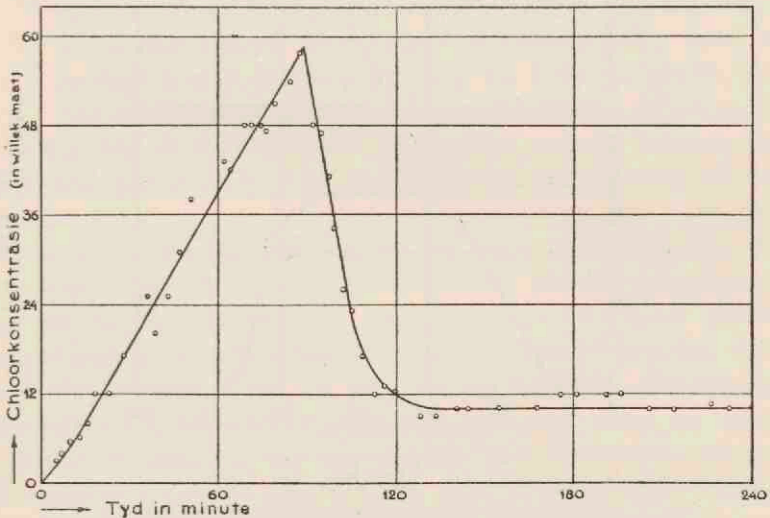


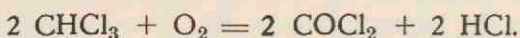
FIG. 11.

Verloop van die chloorkonsentrasie met die tyd  
(1.126 amp.; 2.5 gasbelle/sek.)

Uitgesonderd die eerste vyf minute, wanneer die chloor nog verdun is met lug in die buise, neem die konsentrasie lineêr met die tyd toe, om op 'n gegewe oomblik (wat afhang van ligsterkte, stroom-

snelheid ens.) vinnig te sak en dan langsamer 'n stasionêre eindwaarde te bereik.

Gedurende ons eksperimente het twee publikasies <sup>1)</sup> <sup>2)</sup> verskyn oor die chloor-gesensibiliseerde fotochemiese oksidasie van  $\text{CHCl}_3$ . Sowel SCHUMACHER en WOLFF asook CHAPMAN het gevind dat wanneer altwee chloor en suurstof in  $\text{CHCl}_3$  aanwesig was, daar onder die invloed van lig fosgeen-vorming opgetree het en wel volgens die bruto formule



Die chloor self is nie verbruik nie, maar het alleen as sensibilisator gedien. Eers nadat al die suurstof verbruik was, het  $\text{CCl}_4$ -vorming begin.

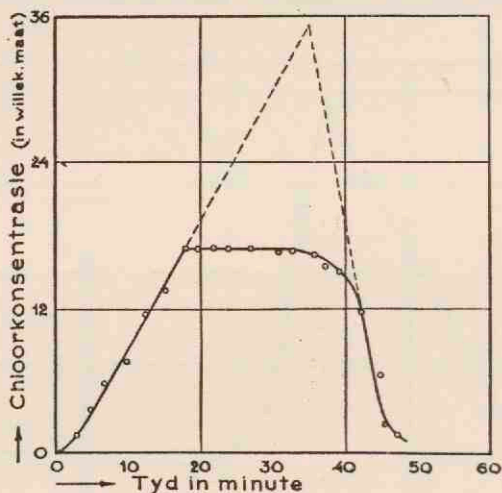


FIG. 12.

Verloop van chloorkonsentrasie by plotselinge onderbreking van die gasstroom (1.30 amp., 3 gasbelle/sek.)

Die aanwesigheid van die piek in die kolorimetriese krommes, kon nou volledig verklaar word deur die onderstelling dat die

<sup>1)</sup> H. J. SCHUMACHER en K. WOLFF, Zs. f. phys. Ch. (B), 26, 453, 1934.

<sup>2)</sup> A. T. CHAPMAN, Journ. Amer. Chem. Soc. 56, 818, 1934.

$\text{CHCl}_3$  opgeloste suurstof bevat het. Dit is eksperimenteel bevestig deurdat

- 1°. Die chloorkonsentrasie in die begin van die eksperiment lineêr met die tyd toeneem; d.w.s. geen chloor kan verbruik word vir  $\text{CCl}_4$ -vorming nie. Dit is tewens gekontroleer deur halverweë die piek die chloorstroom af te sluit, die konsentrasie bly dan konstant tot die suurstof verbruik is (fig. 12).
- 2°. Die top van die piek gee die punt aan waarop al die suurstof verbruik is; die steile val toon dat nou plotseling die  $\text{CCl}_4$ -vorming begin.
- 3°. By groter ligintensiteit verskuif die top na kleiner tyd; m.a.w. die fosgeen-vorming vind sneller plaas.
- 4°. Dieselfde geld vir hoër temperatuur, waarby minder suurstof aanwesig is (fig. 13).
- 5°. Word by die bereik van die stasionêre chloorkonsentrasie die gasstroom gestop totdat die vloeistof ontkleur is, en word dan meteen weer chloor deurgevoer, dan word nie opnuut 'n piek deurloop nie (fig. 16, § 5); in hierdie korte tyd het die suurstof uit die lug geen kans vir oplossing nie.

In fig. 13a, b, c en d is die beginstukke van die krommes uitgeset wat gevind is by vier opeenvolgende reaksies van elk vier uur, by  $27\frac{1}{2}^\circ \text{C}$ . en 'n beligtingsstroomsterkte van 1.30 amp. Die hoeveelheid  $\text{CCl}_4$  aanwesig by die begin van hierdie krommes was resp. 1 %, 14 %, 29.5 % en 50.3 %. As ons rekening hou met die feit dat die moment waarop die suiwer chloor (sonder lugbymenging) vir die eerste maal in die vloeistof kom nie steeds op dieselfde tydstip val nie, volg uit die krommes, dat met toenemende  $\text{CCl}_4$  konsentrasie die piek meer en meer na langer tydskuif en dus tewens ook in hoogte moet toeneem. Dit word in die eerste plek verklaar deur 'n toenemende suurstofgehalte. Uit die gegewens van FISCHER en PFLEIDERER <sup>1)</sup> word die absorpsie koëffisiënt van suurstof in  $\text{CCl}_4$  'n 20 % hoër geskat as in  $\text{CHCl}_3$ . In die tweede plek kan die fosgeen-vorming afhanklik wees van die  $\text{CHCl}_3$  konsentrasie. Uit titrasies weet ons dat 'n laagdikte van 1 cm. tartrasien ooreenkom met .0094 mol  $\text{Cl}_2$  per L.

<sup>1)</sup> FISCHER en PFLEIDERER, Zs. f. anorg. Ch., 124, 61, 1922.

en is dus die hoeveelheid chloor op elke tydstip bekend en daardeur tewens die hoeveelheid geabsorbeerde lig (sien Hoofstuk III). Deur

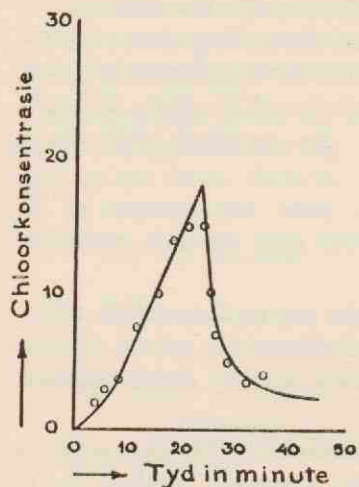


FIG. 13a.

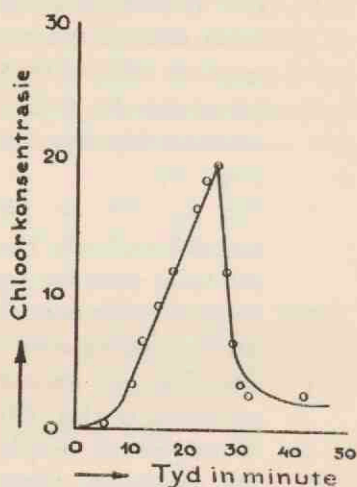


FIG. 13b.

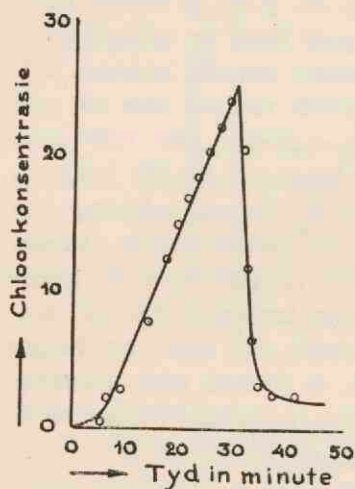


FIG. 13c.

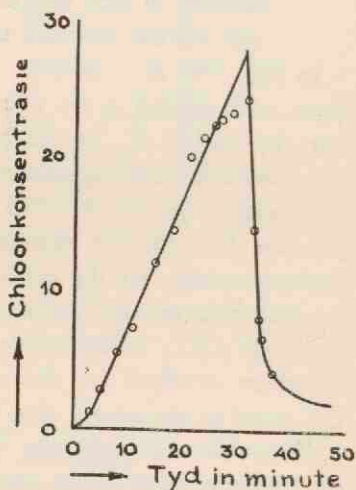


FIG. 13d.

Veranderinge in die verloop van die chloorkonsentrasie by opeenvolgende behandelinge (temp.:  $27\frac{1}{2}^{\circ}$  C.)

hierdie ligabsorpsie te bepaal op verskillende punte van die lineêre gedeelte van die krommes, en dan grafies te integreer oor die

tydsduur van die fosgeen-vorming, is gevind dat die totale hoeveelhede lig tydens die oksidasie hul verhou het as resp. 1 : 1.08 : 1.48 : 1.79. Aannemende dat steeds eweveel suurstof by die begin van die reaksie aanwesig is, behoudens 'n klein korreksie vir die groter oplossende vermoë van  $\text{CCl}_4$ , is dit nou moontlik om die reaksie-vergelyking te bepaal. Dit blyk dat by die bereken daarvan, die mins spreidende resultate gevind word met die vergelyking

$$-\frac{d[\text{O}_2]}{dt} = +\frac{d[\text{COCl}_2]}{dt} = k [\text{I}_{\text{abs}}] [\text{CHCl}_3]$$

Die waardes wat gevind is vir die vier gevalle is resp.  $k = 2.8, 3.0, 2.3$  en  $2.5$  in willekeurige maat uitgedruk. Die spreiding is egter te groot om tussen genoemde vergelyking en dié van SCHUMACHER en WOLFF, nl.

$$\frac{d[\text{COCl}_2]}{dt} = k [\text{I}_{\text{abs}}] [\text{CHCl}_3]^{3/2}$$

te kan onderskei.

Oënskynlik, deur die steeds later val van die tydstop waarop  $\text{CCl}_4$ -vorming begin, kan 'n mens in opeenvolgende reaksieperiodes van vier uur elk, nie steeds dieselfde persentasie gevormde  $\text{CCl}_4$  verwag nie, dog sou dit met die tyd moet afneem. Deurdat die chloortoename per tydseenheid egter onafhanklik is van die reeds aanwesige gas, „verloor” ons geen chloor nie. Sodoende kom dit dat reaksies met hoë pieke soos in fig. 11 sonder enige korreksie direk vergelyk kan word met daardie waarin hierdie maksima baie laag lê. Besonder duidelik kom dit in die gevonde krommes tot uiting (fig. 9); die toename van die gevormde  $\text{CCl}_4$  verloop direk eweredig met die tyd.

### § 5. *Bepaling van die reaksieverloop met die seleen sperlaagsel.*

By die uitwerk van die resultate het geblyk dat die deur ons berekende reaksievergelyking afgewyk het van dié wat deur sommige ander ondersoekers gevind is (sien Hoofstuk IV). Aan die eenkant om ons resultate te verifieer, aan die anderkant om ook



die meer bruikbare metodes, behoudens 'n enkel verbetering, te volg en sodoende beter tot 'n vergelyk van resultate te kan kom, is oorgegaan tot die meet van die reaksieverloop met 'n seleen fotosel.

Lig van 'n 500-watt projeksie-lamp passeer 'n blou filter  $F_1$ , (sien fig. 14) wat al die strale bo  $4800 \text{ \AA}$  absorbeer en val vervolgens op 'n sferiese kolf wat die  $\text{CHCl}_3$  bevat het.

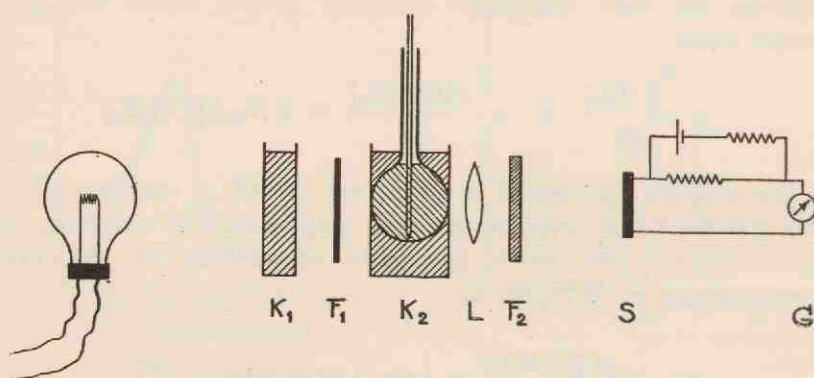


FIG. 14.

Opstelling vir die reaksiemetinge met 'n seleen fotosel.

'n Lens  $L$  het die lig op die seleen sperlaagsel  $S$  gekonsentreer, waarby filter  $F_2$ , 'n oplossing van  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ , sowel die laaste warmtestrale as ook 'n smal band wat filter  $F_1$  by  $7200 \text{ \AA}$  deurgelaat het, geabsorbeer het. Stromende water in kuvette  $K_1$ , en  $K_2$  het gesorg vir die op juiste temperatuur ( $20^\circ \text{ C.}$ ) hou van die  $\text{CHCl}_3$ . Chloor word nou op die reeds tevore beskrewe wyse met 'n konstante snelheid deur 'n kapillêr (deursnit  $0.6 \text{ mm.}$ ) in die kolf gelei. Die hele apparatuur is reproduseerbaar opgestel.

Voor die aanvang van 'n meting word geruime tyd chloor deurgelei, vervolgens die oplossing ontkleur totdat die nulstand (daar is nl. 'n kompensasië skakeling gebruik) van die galvanometer (Moll 50 ohm tipe) nie meer verloop het nie, om eers dan met 'n definitiewe meetreeks te begin. Nadat voorlopige proewe die reproduseerbaarheid en betroubaarheid van die metode bewys het, is begin met die  $\text{CHCl}_3$  afhanklikheid te ondersoek. In die figure 15 a en b is twee meetreekse weergegee. Met die deurlei van die chloor neem die absorpsie van die oplossing toe, bereik

'n maksimum, die punt waarop die aanwezige suurstof verbruik is, en daal dan tot 'n konstante waarde. Na 'n gegewe tyd, resp. 24 en 29 min. in fig. 15 a en b, word die gasstroom afgesit.

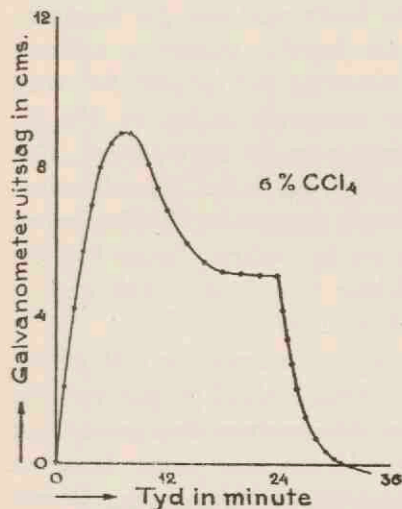


FIG. 15a

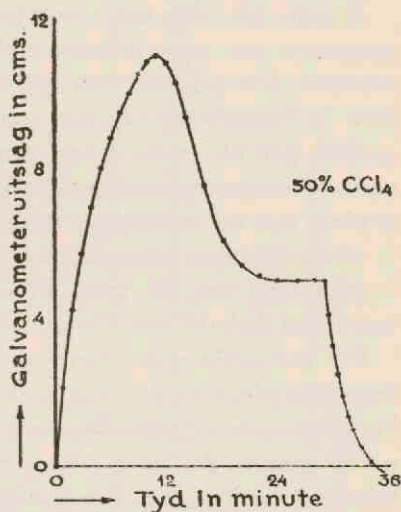


FIG. 15b.

Verloop van die chloorkonsentrasie by verskillende chloroform-konsentrasies as funksie van die tyd.

Die chloorkonsentrasie nader dan asimptoties tot die nul-waarde. Uit die eerste oplopende deel van die kromme volg reeds dat by uitslae kleiner as 4 cm. die galvanometeruitslag nog baie goed lineêr met die chloorkonsentrasie verloop het. Dat die maksima verskil, kom slegs deurdat die tussenpose tussen voorbereiding (waarby tewens verwydering van suurstof plaasvind) en die begin van die meetreeks nie dieselfde was nie. Sodoende is in hierdie periodes verskillende hoeveelhede suurstof geabsorbeer.

Veronderstel dat met afnemende  $\text{CHCl}_3$  konsentrasie die snelheid van  $\text{CCl}_4$ -vorming verminder. Omdat, soos reeds eerder verklaar is, onder die gegewe eksperimentele kondisies die  $\text{CCl}_4$ -produksie per tydseenheid egter nie kan varieer nie, moet noodsaaklikerwys die stasionêre chloorkonsentrasie oploop. Uit die figure 15 a en b wat opgeneem is aan mengsels wat respektiewelik 94 % en 50 %  $\text{CHCl}_3$  bevat het, sien 'n mens dat die stasionêre

chloorkonsentrasies in altwee gevalle ewe hoog lê (rekening houdende met die onvermydelike verloop van die nulstand van die galvanometer). Hieruit kan 'n mens dus die konklusie trek dat die reaksiesnelheid onafhanklik is van die  $\text{CHCl}_3$  konsentrasie.

Hierdie feit volg egter ook uit die laaste deel van die krommes, aangesien by superposisie blyk dat hierdie gedeeltes volkome saamval. Die juisheid van hierdie bewering sal opvallender word deur 'n bestudering van die kromme weergegee in fig. 16. Hierdie grafiek gee die invloed aan van variasie in die ligintensiteit. Genoemde variasie is verkry deur voor die lamp 'n fyn koperdraadnet te plaas wat tot vermyding van refleksies geswart is. Hierdeur word 'n non-selektiewe verswakking van die lig verkry. Opties kon die verswakking van die gaas, nl. 'n faktor 2.55, baie maklik gemeet word met behulp van die spektraalpirometer <sup>1)</sup>.

Die meetreeks word begin deur die gaas tussen die kolf en die fotosel te plaas en die reaksie, soos hierbo beskryf, te laat verloop. Na 25 minute is plotseling weer die chloorstroom deurgevoer, om na 30 minute die gaas snel te verwyder en tans tussen lamp en seleensel aan te bring. Die galvanometeruitslag behoort deur hierdie verwisseling nie gesteur te word nie; in werklikheid loop hy ongeveer 3 mm. terug. Deur die swakker ligintensiteit moet die stasionêre chloorkonsentrasie nou hoër val. Na 40 minute word die chloorstroom afgesluit; na 48 minute die gaas weer verwissel (uitslag neem nou dus weer 3 mm. toe) en na 49 minute opnuut chloor deurgelei. Sodoende ontstaan die derde gedeelte van die kromme wat identiek met die eerste deel behoort te wees. Eweneens is die tweede en vierde gedeelte van die krommes onder dieselfde omstandighede opgeneem. Baie mooi toon die grafiek die reproduceerbare resultate. Tewens val op dat alleen die eerste deel van die kromme 'n maksimum vertoon; dit verval by opnuut chloor deurlei, wat weer volkome deur suurstof opname verklaar word.

Beskou twee punte A en B met gelyke ordinate wat op die kromme lê. Dieselfde galvanometeruitslag beteken twee gelyke chloorkonsentrasies. Die op die chlooroplossing vallende hoeveelheid lig by A is egter 2.55 maal dié bij B (nl. juis die verswak-

---

<sup>1)</sup> L. S. ORNSTEIN, J. G. EYMERS en D. VERMEULEN, *Zs. f. Phys.* **75**, 575, 1932.

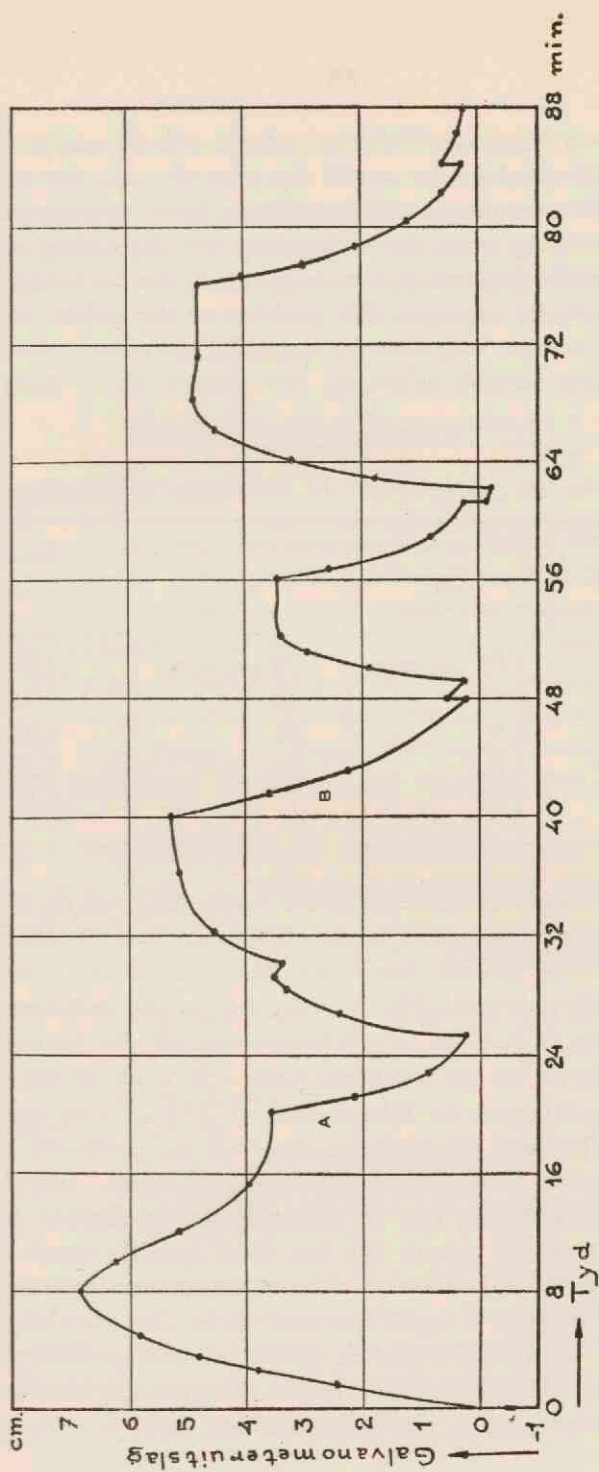


FIG. 16.

Verloop van die chloorkonsentrasie by verskillende beligtingsintensiteite as funksie van die tyd.

kingsfaktor van die gaas). Dientengevolge is ook die geabsorbeerde lig by A 2.55 maal groter as dié by punt B.

Onafhanklik van die al of nie volkome lineêr verloop van die galvanometeruitslag, moet die verhouding van die helling van die raaklyne aan die kromme by punte A en B die verhouding van die reaksiesnelhede weergee. Dit geld vir al die gelyke ordinate en sodoende kan uit baie waardes gemiddel word.

Tabel III gee hiervan 'n oorsig.

TABEL III.

Verhouding van die reaksiesnelhede by verskillende chloorkonsentrasies.

| Galvanometer-<br>uitslag | Reaksiesnelheid in cm. uitslag per min. |                   | Verhouding van<br>die<br>reaksiesnelhede |
|--------------------------|---|-------------------|--|
|                          | Sonder<br>verswakker                    | Met<br>verswakker |  |
| 3.5 cm.                  | 1.69 cm./min.                           | 1.20 cm./min.     | 1.41                                     |
| 3.0 "                    | 1.58 "                                  | 1.08 "            | 1.46                                     |
| 2.5 "                    | 1.45 "                                  | .96 "             | 1.51                                     |
| 2.0 "                    | 1.26 "                                  | .84 "             | 1.50                                     |
| 1.5 "                    | 1.05 "                                  | .70 "             | 1.50                                     |

Die gemiddelde waarde 1.48 van die verhouding van die reaksiesnelhede gee 'n minimum. Op dieselfde wyse kan 'n maksimum waarde van 1.64 gevind word (die verskille ontstaan deur die verloop van die nulstand). Hieruit volg dus dat die reaksiesnelheid direk eweredig is met die tweedemagswortel uit die ligintensiteit, omdat die waarde vir die reaksiesnelhede 1.56 is en vir die wortel uit die verhouding van die ligintensiteit  $\sqrt{2.55} = 1.60$  bedra.

Ten slotte kan nog uit die verhouding van die stasionêre chloorkonsentrasies die chloorafhanklikheid afgelei word. Hiervoor is dit nodig om die uitslag van die galvanometer as funksie van die chloorkonsentrasie te bepaal. Dit kan direk bereken word uit die beginstuk van die reaksiekrommes, want uit vroeëre kolorimetrieë metinge volg dat dit 'n reguit lyn moet wees. Die afwykinge van 'n reguit lyn word uit die grafiek gevind en gee, grafies uitgeset, die gevraagde ykingskromme. (Hierdie kromme gee dus nog nie die chloorkonsentrasie in absolute maat aan nie).

Die yking is ook verrig deur bekende konsentrasies van tartrasien oplossing sowel in 'n kuvet voor die seleen sperlaagsel te hou, asook deur die kolf met hierdie oplossing te vul. Dank sy die vrywel horisontale verloop van die gevoeligheidskromme van die seleensel oor die gebruikte golflengtegebied, het die eerste metode met chloor deurvoer en die laasgenoemde werkwyse met tartrasien dieselfde „relatiewe” ykingskromme gegee.

Hieruit is die waarde van die verhouding

$$\frac{\text{chloorkonsentrasie by ligintensiteit I}}{\text{„ „ „ 2.55 I}}$$

op 1.62 bepaal.

Uit die eksperimente met tartrasien is vasgestel dat die absorpsie van die vloeistof in die kolf dieselfde was as dié in 'n plan parallel, 6 cm. dik, kuvet. Deur titrasie van die chlooroplossing is gevind dat die maksimum stasionêre chloorkonsentrasie ongeveer .017 mol  $\text{Cl}_2/\text{L}$  bedra het. As ons verder die effektiewe golflengte op 4500 Å skat kan dan gemaklik bereken word dat die maksimale ligabsorpsie ongeveer 20 % bedra. By hierdie lae absorpsie mag 'n mens nog in eerste benadering die ligabsorpsie eweredig met die gaskonsentrasie stel.

Dus by die hierbo gevonde verhouding van 1.62 vir die chloorkonsentrasie hoort 'n ligabsorpsie verhouding van ook 1.62, of beter, 'n bietjie kleiner.

Die onbekende eksponent x, in die reaksievergelyking

$$\frac{d [\text{CCl}_4]}{dt} = [I_{\text{abs}}]^{1/2} \cdot [\text{CHCl}_3]^0 \cdot [\text{Cl}_2]^x$$

is hiermee tans ook bepaal en =  $1/2$ .

Substitusie lewer nl.

$$\frac{d [\text{CCl}_4]}{dt} = k \left[ \frac{1.62 I_{\text{abs}}}{2.55} \right]^{1/2} \cdot [1.62 \text{ Cl}_2]^{1/2} = 1.03 k [I_{\text{abs}}]^{1/2} [\text{Cl}_2]^{1/2}$$

Daar mag opgemerk word dat die beskrewre metodiek dit moontlik maak om 'n reaksievergelyking baie eenvoudig te bepaal onafhanklik van die gekompliseerde ligabsorpsie. Vir die berekening van die absolute waardes van die snelheidskonstantes is die metode egter in sy huidige vorm, ongeskik.

### HOOFSTUK III.

#### Intensiteitsbepalinge aan die gebruikte ligbron.

##### § 1. Eksperimenteel.

Alvorens die ligabsorpsie in die reaksievat te bepaal is dit noodsaaklik om saam met die spektrale intensiteitsverdeling in die silinder tegelyk sy absolute waarde te meet.

Vir hierdie doel is in die silinder op die hoogte van die vloeistofkolom 'n met magnesiumoksied wit gemaakte vlakkie aangebring. 'n Kwartslens van 25 cm. brandpuntsafstand het gesorg vir 'n 1 : 1 afbeelding van hierdie vlakkie op die trapvormige spleet waarvan die kwartsspektrograaf (Hilger E<sub>2</sub>) voorsien was. Sodoende is 'n voldoende homogene verligting van al die trappies van die spleet verkry (maksimale afwyking: 1½ %). Nadat opnames gemaak is met stroomsterktes van respektiewelik 1.30 en 1.126 amp. deur die lampe in die silinder, is hierdie silinder verwyder en die wit vlakkie op presies dieselfde stand, maar nou met swart agtergrond, herplaas.

Op ongeveer 20 cm. van die voorkant van die wit vlakkie en op so klein moontlike afstand van die rigting vlakkie-spektrograaf, nl. ± 9 cm., staan 'n geykte kwarts-bandlamp. 'n Stroomsterkte van ongeveer 16.5 amp. by 24 volt deur hierdie wolfraambandlamp was voldoende om die wit vlakkie ewe intensief te belig as tevore in die silinder met die 220 volt lampe die geval gewees het. Op dieselfde plaat word hier nou ook opnames van gemaak.

In die eerste plek kan met behulp van die swartingskrommes direk die verhouding van die intensiteite in die silinder by die stroomsterktes 1.30 amp. en 1.126 amp., asook die verhouding

Intensiteit wit vlakke by bandlamp beligting  
 " " " " 1.126 amp. "  
 elke golflengte.

Met behulp van die wet van PLANCK 
$$E(\lambda, T) = \frac{c_1 \lambda^{-5}}{e^{c_2/\lambda T} - 1}$$

is dit moontlik om die energie-emissie van 'n swart liggaam met 'n temperatuur van  $T^\circ$  Abs. te bepaal as 'n funksie van die golflengte. Omdat die emissiekoëffisiënte van wolfram bekend is <sup>1)</sup>

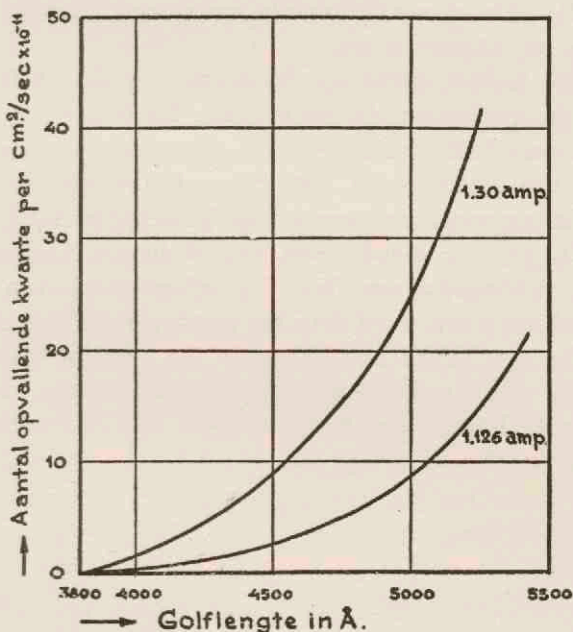


FIG. 17.

Ingestraalde lig per cm<sup>2</sup>. van die reaksievat as funksie van die golflengte.

is dit dus ook moontlik om die straling van die bandlamp by die gebruikte temperature van 2646° K. en 2551° K. per eenheid openingshoek te bereken <sup>2)</sup>. Deur nou nog te korrigeer vir refleksie aan die kwartsomhulsel van die bandlamp en vir die afwyking

<sup>1)</sup> H. C. HAMAKER, Diss. Utrecht 1934.

<sup>2)</sup> Verg. W. DE GROOT, Physica 11, 265, 1931.



van loodregte inval, kan dus die opvallende energie op  $1 \text{ cm.}^2$  van die wit vlakke bereken word. Sodat uiteindelik uit die eksperimentele, hierbo beskrewende, gevonde verhoudinge, die absolute intensiteit per  $\text{cm.}^2$  by altwee stroomsterktes 1.30 amp. en 1.126 amp. van die gloeidraadlampe afgelei kan word (sien fig. 17).

Tans kom ons tot die probleem hoe om die ligabsorpsie in die reaksievat te bepaal. Dit kan deur direkte fisiese meting en deur berekening geskied. Daar word ook wel van chemiese metodes gebruik gemaak wat berus op die feit dat die kwanteopbrengs van b.v. die chloorgesensibiliseerde oson-verval bekend is, maar dit het ons nie uitgewerk nie.

Die fisiese metode berus op die oorweging dat indien in elke punt van die reaksievat die uittredende lig bekend is sowel by aan- as afwesigheid van chloor, die absorpsie van die lig deur aftrekking van hierdie twee metinge verkry word.

Beskou 'n oppervlakte elementjie op 'n oneindige lang, met stofvrye  $\text{CHCl}_3$  gevulde, silinder wat van al die sye homogeen belig word. Die stralingsdiagram wat by afwesigheid van vloeistof 'n halwe bol sou wees, word deur die aanwesigheid van die  $\text{CHCl}_3$  nie verander nie. Word nou chloor in die vloeistof gebring, dan verander die stralingsdiagram deur die feit dat die skerend invallende lig die langste weg in die vloeistof aflê en dus die sterkste geabsorbeer word.

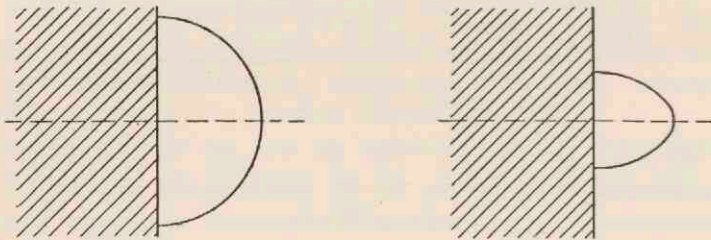


FIG. 18.

Stralingsdiagramme sonder en met aanwesigheid van chloor.

Omdat die totale hoeveelhede uittredende lig bekend moet wees, sou dus onjuiste resultate verkry word deur die lig slegs in een rigting te meet. Daar is dus 'n integreerende meting nodig en begrypikerwyse is aan die moontlikheid gedink om 'n seleensel

vlak teen die glaswand van die reaksievat te plaas. Dit het egter geblyk dat wanneer 'n parallele ligbundel van loodregte inval op die seleensel, na skerende inval gebring word, die galvanometer-uitslag verminder.

Dit het ten slotte geluk om die stralingsdiagramme onafhanklik van die absorpsie tot halwe bolle terug te bring, en wel op die volgende wyse.

'n Gummibal van ongeveer 7 cm. deursnit is sorgvuldig in twee dele gesny en aan die binnekant gewit met die diffuus reflekerende verf wat reeds vroeër vir ander doeleindes gebruik is (bls. 22).

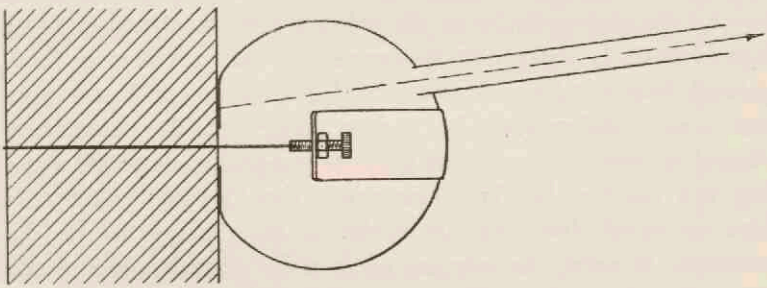


FIG. 19.

Bevestiging van die bal by absorpsiemetinge.

Nadat twee, ongeveer teenoor mekaar liggende gate van 9 mm. deursnit gemaak is, is die twee dele weer noukeurig op mekaar bevestig. In die een opening is 'n lang, ligdig sluitende, koper buis aangebring, terwyl die ander kant van die bal met die tweede opening teen die reaksievat gedruk is. Die laaste is bewerkstellig deur 'n uiters dun, maar taamlik breë koper plaat om die bol te lê, aan die uiteindes waarvan 'n opening vir 'n skroef met moer gelaat is. Hierdie skroewe word gesoldeer op 'n dun koperdraad wat juis om die reaksievat gesluit het. Deur die aandraai van die moere kan die bal sonder enige hinder van verskuiwing op elke willekeurige hoogte van die vloeistofbuis bevestig word. Die geheel moet aan die buitekant weer wit geskilder word.

Stel ons ons nou 'n Ulbricht bol voor met een opening waardeur van buite af 'n parallele ligbundel inval. Die plek waar hierdie lig die binnesy van die bol tref, sal as ligbron fungeer, terwyl die res van die bol deur hierdie „ligbron” homogeen verlig word. Val

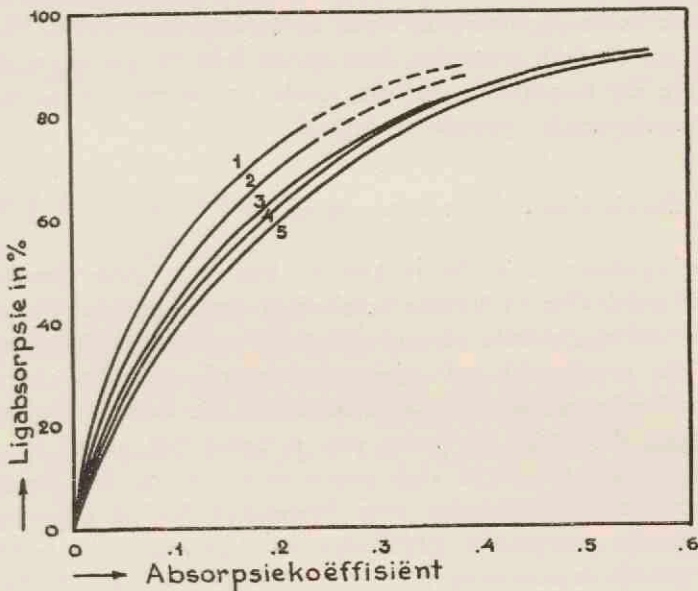
nou verskillende van mekaar in rigting afwykende ligbundels deur die opening, dan sal dus die intensiteit op 'n willekeurige plek aan die bolwand, mits hierdie plek nie deur een van die invallende ligbundels getref word nie, 'n direkte maat gee vir die totale lig-influks. In die deur ons gebruikte bol is hierdie beginsel toegepas. Deurdat nl. hierdie gummibal teen die reaksievat geklem word, ontstaan in die onmiddellike omgewing van die opening 'n vlak strook wat nie deur die, uit die met vloeistof gevulde buis, uit-tredende lig direk getref kan word nie. Die rigting van die, aan die bal bevestigde, koper buis (wat deur 'n opening in die silinder-mantel na buite gevoer word) is dan ook sodanig gekies dat alleen lig van die vlak gedeelte in die gebruikte meetinstrument kom. Die ligintensiteit is egter nou so verminder dat 'n seleensel nie meer gebruik kan word nie. Veronderstel dat dit moontlik sou wees om met 'n spektraalapparaat by 'n serie golflengtes die chloorabsorpsie visueel te meet, dan sou deur grafiese integrasie die totale absorpsie (op een hoogte) bereken kan word. Deurdat die meting in die blou en violet deel van die spektrum moet plaasvind, is dit onmoontlik. In eerste benadering egter is by gegewe absorpsiekoëffisiënt die absorpsie golflengte onafhanklik. (Dit is nie volkome korrek nie, omdat die brekingsindeks van die vloeistof 'n funksie van die golflengte is). Dit skep 'n buitengewoon gunstige toestand, want dit is nou slegs nodig om 'n kleurstof te soek wat by 'n, vir die oog gevoelige, golflengte 'n absorpsieband vertoon. Die deur ons gebruikte kleurstof, toluïdien-blou, wat deur A. HUEBL <sup>1)</sup> as byna volkome ligeg vermeld word, het egter geblyk, wanneer in chloroform opgelos, onder die invloed van lig te verander. Hierdeur was dit noodsaaklik om voor en na elke meting die absorpsiekoëffisiënt daarvan te bepaal. Na 'n voorbeligting het die absorpsie bij die deur ons gebruikte golflengte van 5700 Å nie meer baie verloop nie.

Sowel die oppervlakte-helderheid van die bol, asook die absorpsiekoëffisiënt van die toluïdien-blou is met die spektraalpirometer <sup>2)</sup> bepaal. Hierdeur kon by verskillende golflengtes en dus verskillende absorpsiekoëffisiënte die meting verrig word. Teneinde oor 'n groot bereik te kan meet, moes gebruik gemaak word van

<sup>1)</sup> A. HUEBL, Die Lichtfilter.

<sup>2)</sup> L. S. ORNSTEIN, J. G. EYMERS en D. VERMEULEN, loc. cit.

verskillende konsentrasies. By die verwissel van die oplossing in die reaksievat mog die hele opstelling nie verander nie. Hiertoë is die boonste buis, van die uit twee dele bestaande reaksievat, verwyder en bo-op die silinder 'n klein, ronde deksel aangebring. Met 'n lang pipet wat deur hierdie opening neergelaat word, kon dan maklik die een vloeistof daaruit gesuig word, terwyl 'n mens hierna 'n nuwe oplossing kon injet. 'n Meetreks is steeds begin en geëindig met die helder vloeistof.



1. Totale vloeistof hoogte: 7.3 cm.; Meethoogte: onderkant die buis.
2. " " " : 7.0 " ; " " silinder met vlak boom.
3. " " " : 7.3 " ; " " Van 1.5-6.4 cm. bo die onderkant.
4. " " " : 6.42 " ; " " 4.8 cm. bo die onderkant.
5. " " " : 7.3 " ; " " " " " " " by aanwezigheid van 'n watermantel.

FIG. 20.

Ligabsorpsie in die reaksievat as funksie van die absorpsiekoëffisiënt van die vulvloeistof.

In fig. 20 is die resultate van die metinge weergegee.

In die eerste plek val dit op dat by 'n totale hoogte van die vloeistofkolom van 7.3 cm. die metinge by drie verskillende punte nl. respektiewelik 1.5, 4.8 en 6.4 cm. bo die onderkant van die

buis saamval (kromme 3). Word die totale vloeistofhoogte verminder tot 6.42 cm., dan verminder die ligabsorpsie (gemeet aan die vertikale deel van die buis) slegs weinig (kromme 4). Metinge aan die onderkant van die buis (kromme 1) gee, soos te verwag is, 'n groter absorpsie; word daarenteen die oorspronklike buis vervang deur 'n silinder met vlak boom dan is die verskil tussen altwee gevalle gering (kromme 2). (In aanmerking nemende dat in die laaste geval die totale vloeistofhoogte 0.3 cm. laer gekies is).

Metinge waarby 'n watermantel aanwesig is, val laer uit, in volkome ooreenstemming met wat te verwag is.

Dit sal duidelik wees dat deur intrapolasie uit die gevonde vyf grafieke dit moontlik is om die totale ligabsorpsie in al die, by ons voorkomende, gevalle te bepaal.

## § 2. *Berekening van die ligabsorpsie.* <sup>1)</sup>

Die ligabsorpsie in die reaksievat kan ook deur berekening bepaal word. Om by hierdie berekening onnodige komplikasies te vermy, sal ons enkele vereenvoudigende veronderstellinge invoer.

In die eerste plek sal aangeneem word dat die reaksievat 'n silinder is met vlak boom. Hoewel by die deur ons gebruikte opstelling die boom die vorm van 'n halwe bol gehad het, kan hy in die praktyk altyd vlak gehou word en val dus genoemde restriksie in die berekening weg. Bowendien het uit eksperimente (sien vorige paragraaf) geblyk dat die absorpsieverskil in hierdie twee gevalle baie gering is.

Aangesien die bestraling homogeen is, kan die probleem enigszins vereenvoudig word deur i.p.v. na te gaan, hoeveel lig deur 'n oppervlakte elementjie by  $O$  (fig. 22, bls. 75) na buite stroom (in die kwadrante met negatiewe  $X$ -as) om te bereken hoeveel van die by  $O$  invallende lig weer uit die silinder sal tree.

Beskou eers die geval waarby die punt  $O$  op die helfte van die silinderhoogte, wat met die  $Y$ -as saamval, lê. Die  $Z$ -as wat vorentoe gerig is, raak die silindermantel in  $O$ .

Die berekening moet in drie dele gesplits word, nl. die eerste

---

<sup>1)</sup> In hierdie paragraaf skets ons alleen die gedagtegang; die volledige berekening word in die appendiks op bls. 75 gegee.

deel waarby bepaal word hoeveel lig uit die keël stroom, die openingshoek waarvan vasgelê word deur die skeiding tussen horisontale vlak en vertikale silinderwand, die tweede deel wat die ligstroom deur die twee horisontale vlakke gee en ten slotte die derde deel wat die ligstroom deur die silinderwand omvat en nog nie in die eerste deel inbegrepe was nie (sien fig. 25, bls. 79).

Deur die juiste keuse van die koördinatestelsel is dit moontlik om die funksies wat geïntegreer moet word, vir die drie gevalle byna volkome identiek te maak. Dit behoeft geen betoog nie dat dit 'n baie groot vereenvoudiging by die grafiese integrasie oplewer.

Elke integrand het die vorm

$$I_0 f e^{-\mu x}$$

waarby  $I_0$  = opvallende lig

$\mu$  = absorpsiekoëffisiënt van die vloeistof.

Die factor  $f$  hang saam met die feit dat die intensiteitsverdeling in die ligkeël in die vloeistof nie homogeen is nie; hy kan eenvoudig bereken word.

Ten slotte moet ons nog vir refleksie aan die glaswand korreger wat geskied deur die integrand met  $\left(1 - \frac{I_{\text{refl.}}}{I_0}\right)$  te vermenigvuldig. Hierdie laasgenoemde faktor word sonder meer deur die bekende refleksieformules van FRESNEL gee.

Om die integrasie te kan uitvoer, moet  $x$  uitgedruk word in  $z$  en  $\theta$ . Met behulp van boldriehoeksmeting kan ook dit maklik bereken word, sodat ons na substitusie vir die volledige ligabsorpsie formule 14, (bls. 81), verkry.

Hierdie formule is grafies geïntegreer vir verskillende absorpsiekoëffisiënte. Soos uit tabel IV blyk, is daar 'n baie goeie ooreenstemming tussen die berekende en eksperimenteel gevonde waardes.

By die berekende waardes van hierdie tabel is die refleksie van die lig, nadat dit die vloeistof reeds deurloop het, in aanmerking geneem.

Ten slotte blyk ook nog uit 'n beskouing van die stralegang in die vloeistof (as ons in die oog hou dat by invalshoeke vir die oorgang chloroform-lug groter as  $43^\circ 36'$  totale refleksie optree)

dat die absorpsie op willekeurige hoogte steeds dieselfde moet wees, soos inderdaad eksperimenteel gevind is.

TABEL IV.

Gemete en berekende waardes van die ligabsorpsie in die reaksievat.

| Absorpsiekoëffisiënt. | Gemete ligabsorpsie | Berekende ligabsorpsie |
|-----------------------|---------------------|------------------------|
| .1                    | 41.1 %              | 40.3 %                 |
| .2                    | 62.0 „              | 62.5 „                 |
| .3                    | 76.8 „              | 76.4 „                 |
| .5                    | 91.0 „              | 90.6 „                 |

Die volkome ooreenstemming van die eksperiment en die teorie wys nie alleen op die juistheid van die eksperimentele werkwysie, maar toon bowenal aan dat onder die gegewe omstandighede met homogene bestraling die ligabsorpsie skerp gedefinieer is en baie noukeurig bepaal kan word.

'n Opsomming van die voordele wat aan hierdie „ligbron” verbind is, mag hier nog gegee word.

Allereers sou ons daar op wil wys dat dit vrywel die enigste praktiese metode is om 'n absoluut eksakte bepaling van die reaksievergelyking van sterk strooïende stowwe, soos b.v. kolloïdale oplossinge of ander troebel media, te bepaal. By die gebruikelike bestraling met parallele lig, is dit nl. baie moeilik om die juiste hoeveelheid geabsorbeerde lig eksperimenteel vas te lê; in ieder geval bly dit altyd 'n benaderingsmetode. Teoretiese behandelinge eis die kennis van die verstrooiingskoëffisiënt wat dan tog weer eksperimenteel bepaal moet word.

In die tweede plek, wat wel van die grootste belang vir fotochemici sal wees, word tans die moontlikheid gebied om die geabsorbeerde ligintensiteit sterk op te voer, terwyl tog die beligting in die vloeistof self taamlik goed homogeen bly. By bestraling met 'n parallele ligbundel bly 'n mens altyd gebind aan die moeilikheid van die vind van 'n ligbron met groot oppervlakte-intensiteit wat dan gebruik moet word in samewerking met 'n kosbare, achromatiese lensesisteen van baie klein brandpuntsafstand en groot

diameter. Omdat die totale liginstraling dus van so baie verskillende faktore afhang, is dit moeilik om 'n direkte vergelyk tussen die twee beligtingsmetodes te gee. Dit is egter moontlik om 'n ru skatting te maak en dan blyk dat die ingestraalde ligfluks in die deur ons gebruikte opstelling 'n faktor 10 à 100 groter kan gemaak word as wat ooit met die parallelle ligbundel metode kan verkry word. In die geval van monochromatiese ligbronne met relatief geringe oppervlakte-intensiteit, kan hierdie faktor selfs nog verhoog word.

Dit behoef geen betoog nie dat stroomsterktevariasie, soos ons dit in ons eksperimente toegepas het, nie die enigste metode is vir verandering van die ingestraalde ligintensiteit nie. Baie maklik kan dieselfde resultaat ook bereik word deur omwikkeling van die reaksievat met kopergaas. Dit vereenvoudig bowendien die intensiteitsmetinge, en sal in die praktyk meesal die voorkeur geniet.

---



## HOOFSUK IV.

### Fotochlorering van chloroform. Teoretiese gedeelte.

#### § 1. Die reaksieskema.

Waarskynlik kom REGNAULT <sup>1)</sup> die eer van die ontdekking van die fotochemiese omsetting van  $\text{CHCl}_3$  deur  $\text{Cl}_2$  in  $\text{CCl}_4$  toe. Dit is begryplik dat hy met die son as ligbron geen kwantitatiewe metinge kon verrig nie. Bowendien was hom die meganisme van fotochemiese verskynsels onbekend, en gee REGNAULT dan ook alleen maar die bruto formule in die vorm



Lange tyd het toe die belangstelling vir hierdie reaksie, veral ook deur die ontdekking van die liggevoeligheid van silwersoute, op die agtergrond geraak, totdat slegs enkele jare gelede, veral deur COEHN, die bestudering van die volledige chlorering van metaan weer ter hand geneem is.

Beskou ons eers in die algemeen hoe 'n fotochemiese reaksie tot stand kom.

Wanneer 'n gasmengsel bestaan uit twee soorte molekule A en B, wat (sonder die invloed van lig) met mekaar kan reageer, dan sal die reaksiesnelheid 'n funksie wees van die aantal botsinge. Hierdie aantal kan met behulp van die kinetiese gasteorie bereken word. Om te verklaar waarom nie alle botsinge tot 'n chemiese binding lei nie, het BOLTZMANN die bestaan van 'n sg. „Empfindlichkeits-

---

<sup>1)</sup> V. REGNAULT, *Annalen der Chemie und Pharmacie*, **33**, 332, 1840.

bezirke" onderstel, waardeur slegs 'n deel  $\alpha$  van die totale aantal botsinge 'n gunstige gevolg het. Aangesien eksperimenteel geblyk het, dat die reaksiesnelheid per graad C. baie vinniger toegeneem het as die wortel uit die absolute temperatuur, het ARRHENIUS om hierdie moeilikheid te omseil, die begrip van „aktiewe" molekule ingevoer. Volgens sy voorstelling kon slegs daardie molekule wat 'n seker minimum energie  $w$  besit het, ook „aktiveringsenergie" genoem, met mekaar 'n verbinding vorm.

Die aantal botsinge tussen die twee soorte molekule wat werklik tot 'n reaksie voer, word gegee deur

$$\alpha Z_{AB} e^{-\frac{w}{kT}} \dots \dots \dots (1)$$

waarin:

$\alpha$  = steriese faktor

$Z_{AB}$  = aantal gaskineties berekende botsinge

$e^{-\frac{w}{kT}}$  = BOLTZMANNse faktor.

Hoewel hierdie eenvoudige teorie die verloop van bimolekulêre reaksies taamlik goed verklaar, is hierdie werkhipotese in sy oorspronklike vorm weens die buite beskouing laat van die impuls swette, onjuis <sup>1)</sup>. By „donkerreaksies" verkry die molekule die aktiveringsenergie  $w$  deur die termiese botsinge van die molekule as die voorwaardes gunstig is. By fotochemiese reaksies daarenteë word aan die van buite opvallende straling energie onttrek (alleen geabsorbeerde lig kan effektief wees, GROTHUS-DRAPER wet!) waardeur die molekule op 'n verhoogde energieniveau gebring word.

Onderstel ons dat elke geabsorbeerde ligkwantum een molekule aktiveer, en dat alle aangeslae molekule (maar ook slegs hierdie) chemies reageer, dan is die geabsorbeerde stralingsenergie  $E = nh\nu$  oorsaak van  $n$  omgesette molekule. Dit blyk dat hierdie EINSTEINse fotochemiese ekwivalentwet toegepas op die aantal gevormde eindproduktmolekule slegs baie selde geldig is. In die besonder volg uit die beskrewen eksperimente oor die fotochlorering van chloroform

<sup>1)</sup> Sien b.v. FOWLER, Statistische Mechanik, Leipzig 1931.

dat per geabsorbeerde kwantum enkele honderde molekule  $\text{CCl}_4$  ontstaan.

Hierdie feit kan verklaar word deur die onderstelling dat op die primêre reaksie (wat steeds aan die EINSTEINSE fotochemiese ekwivalentwet voldoen) 'n kettingreaksie volg.

Soos reeds in Hoofstuk II, § 5, gevind is, lui die empiriese reaksievergelyking vir die fotochlorering van chloroform:

$$\frac{d[\text{CCl}_4]}{dt} = k [I_{\text{abs}}]^{1/2} [\text{Cl}_2]^{1/2} \dots \dots (2)$$

Die absolute waarde van  $k$  kan gevind word met behulp van die resultate van ons meting oor die Ramaneffek; daardeur is nl. die term  $\frac{d[\text{CCl}_4]}{dt}$  bekend.

Om verder  $I_{\text{abs}}$  te bereken moet die absorpsiekoëffisiënte van die chloor bekend wees. SCHWAB en HEYDE <sup>1)</sup> het gevind dat die absorpsiespektrum van 'n oplossing van chloor in  $\text{CCl}_4$  in die sigbare gebied dieselfde is as wat gevind is deur v. HALBAN en SIEDENTOPF <sup>2)</sup> vir gasvormige chloor. Ons het die absorpsiekoëffisiënte van die chloor in die oplossing dus nie afsonderlik bepaal nie, maar die deur v. HALBAN en SIEDENTOPF gevonde waardes gebruik. Met behulp van die in Hoofstuk III uitgewerkte resultate is dit dan moontlik om die absolute ligabsorpsie in die reaksievat te bepaal as die konsentrasie bekend is.

By die berekening van  $k$  is ook nog metinge by kleiner chloorstrome (nl. 2.5 gasbelle per sek. en 1.88 gasbelle per sek.) in aanmerking geneem. Hierdie metinge (sien fig. 21) het egter deur omstandighede nie die groot noukeurigheid wat 'n mens sou verwag nie.

By substitusie van die verskillende eksperimenteel gevonde waardes in vergelyking (2) blyk daar 'n taamlike groot spreiding van die waardes vir  $k$  te bestaan nl. ongeveer 13 %. Dit mag ons nie verwonder nie, omdat foute wat by die konsentrasie bepalinge gemaak word dubbel swaar tel, aangesien hulle dan ook 'n fout in die berekende absorpsie  $I_{\text{abs}}$  teweegbring. Bowendien is by die bepaling van  $I_{\text{abs}}$ , soos reeds eerder vermeld, vertrou op

<sup>1)</sup> G. M. SCHWAB en U. HEYDE, Zs. f. phys. Ch. (B), 8, 147, 1930.

<sup>2)</sup> v. HALBAN en SIEDENTOPF, Zs. f. phys. Ch., 103, 72, 1923.

die juistheid van die absorpsiekoëffisiënte soos hulle in die literatuur gevind is.

Die gemiddelde absolute waarde van  $k$  is ten slotte bereken op  $0.55 \pm 20\%$ . Hierdie fout is te wyte aan die verskil tussen die berekende en die ware absolute straling van die wolfram-band-lamp, en tewens deur die spreiding in die waardes van  $k$ .

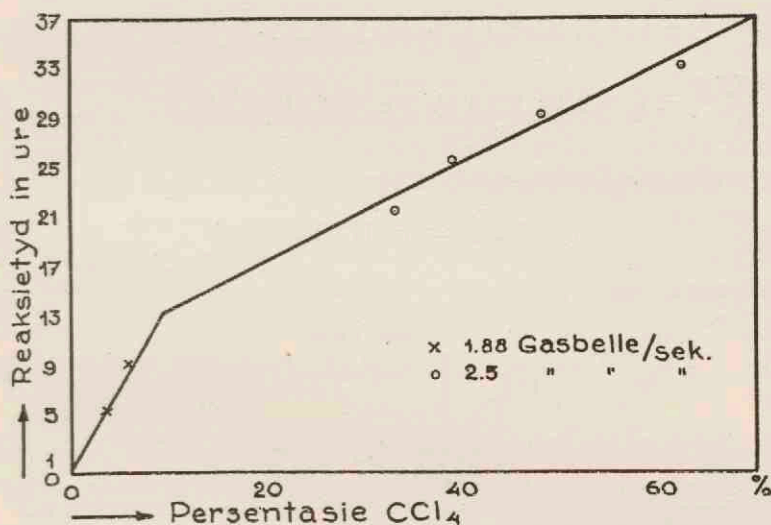
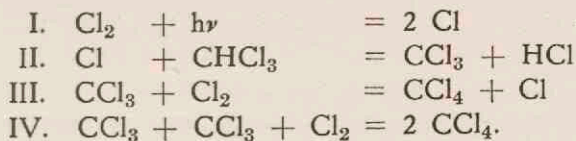


FIG. 21.

Hoeveelheid gevormde  $\text{CCl}_4$  as funksie van die reaksietyd.

Gedurende ons ondersoek het 'n publikasie van SCHUMACHER en WOLFF <sup>1)</sup> verskyn oor dieselfde fotochemiese reaksie in die gasfase. Hulle reaksievergelyking stem volkome ooreen met die deur ons eksperimenteel gevonde vergelyking. As reaksieskema stel hulle die volgende voor:



<sup>1)</sup> H. J. SCHUMACHER en K. WOLFF, Zs. f. phys. Ch. (B), 25, 161, 1934.

Neem 'n mens nou, met BODENSTEIN, 'n konstante konsentrasie van tussenprodukte aan, dan is dit baie gemaklik om die reaksievergelyking te bereken.

Ons vind dan nl.:

$$\frac{d [\text{Cl}]}{dt} = 2 I_{\text{abs}} - k_2 [\text{Cl}] [\text{CHCl}_3] + k_3 [\text{CCl}_3] [\text{Cl}_2] = 0 \quad (3)$$

$$\frac{d [\text{CCl}_3]}{dt} = k_2 [\text{Cl}] [\text{CHCl}_3] - k_3 [\text{CCl}_3] [\text{Cl}_2] - k_4 [\text{CCl}_3]^2 [\text{Cl}_2] = 0 \quad (4)$$

$$\frac{d [\text{CCl}_4]}{dt} = k_3 [\text{CCl}_3] [\text{Cl}_2] + 2 k_4 [\text{CCl}_3]^2 [\text{Cl}_2] \quad (5)$$

Optelling van (3) en (4) lewer:

$$2 I_{\text{abs}} = k_4 [\text{CCl}_3]^2 [\text{Cl}_2] \quad (6)$$

Hiermee volg uit (5) dat

$$\frac{d [\text{CCl}_4]}{dt} = \frac{\sqrt{2} k_3}{\sqrt{k_4}} \sqrt{[\text{Cl}_2] [I_{\text{abs}}]} + 4 I_{\text{abs}} \quad (7)$$

As die geabsorbeerde energie  $I_{\text{abs}}$  klein is t.o.v. die eerste term van die som, verkry 'n mens die eksperimenteel gevonde reaksievergelyking (2) van bls. 62.

Dit moet hier nog opgemerk word dat die besware deur SKRABAL <sup>1)</sup> geopper teen die onderstelling van 'n stasionêre konsentrasie van die tussenprodukte by die deur ons gevolgde tegniek feitlik heeltemal verval, sien trouens ook by CHRISTIANSEN <sup>2)</sup>.

Die primêre proses volgens gegewe reaksieskema sou dus bestaan uit 'n dissosiasie van chloormolekule in atome. Hierby kan ons die volgende opmerk. Die absorpsiespektrum van die chloorgas bestaan in die sigbare gebied bo  $\pm 4995 \text{ \AA}$  uit 'n diskontinue bandesisteam; onder hierdie golflengte uit 'n kontinue absorpsieband <sup>3)</sup>. Volgens FRANCK <sup>4)</sup> is by die konvergensieplek die op die kerne oorgedrae

<sup>1)</sup> SKRABAL, Ann. Phys. **84**, 624, 1927.

<sup>2)</sup> J. A. CHRISTIANSEN, Zs. f. phys. Ch. (B), **28**, 309, 1935.

<sup>3)</sup> H. SPONER, Molekülspektren I, Tabellen, Berlyn 1935.

<sup>4)</sup> Verg. J. FRANCK en P. JORDAN, Anregung von Quantensprüngen durch Stöße, Berlyn 1926.

osilasie-energie gelyk aan die dissosiasie-energie van die aangeslae molekule. M.a.w. ligabsorpsie by 'n golflengte groter as 4995 Å is nie in staat om die chloormolekule spontaan te dissosieer nie, altans as 'n mens sekondêre botsinge vir 'n oomblik buite beskouing laat. By golflengtes kleiner as 4995 Å egter, dissosieer die molekule in twee atome, waarvan die een hom in die metastabiele  $2^2P_{\frac{1}{2}}$  toestand bevind.

Aangesien SCHWAB en HEYDE <sup>1)</sup> die gelykheid van die absorpsiespektrum van chloor in gas- en opgeloste toestand gekonstateer het, mag ons dus aanneem dat ook in 'n vloeistof die chloor hom in eerste benadering sal gedra as hierbo beskryf. Dit is nou die vraag of 'n mens die geabsorbeerde lig bo 4995 Å vir die reaksie in rekening moet bring of nie. In werklikheid sal, uit hoofde van sekondêre botsinge, 'n (moeilik berekenbare) deel van die geabsorbeerde lig effektief wees. Dat by ons eksperimente hierdie moeilikheid hom nie merkbaar maak nie, kom deurdat die geabsorbeerde energie bo 4995 Å slegs ongeveer 6 % bedra van die totale geabsorbeerde ligenergie.

## § 2. Berekening van die reaksiekonstante.

Dit is moontlik om alle afsonderlike reaksiekonstante in ons geval te bereken en wel omdat ons in eerste benadering nog die gaswette kan toepas. Beskou ons nl. eers  $k_3$  en  $k_4$ , dan is dit duidelik dat hulle bepaal word deur die konsentrasies van  $\text{Cl}_2$  en  $\text{CCl}_3$  wat beide sodanig verdun in die oplosmiddel  $\text{CHCl}_3$  voorkom dat by die berekening van die botsingskanses 'n mens nog die kinetiese gasteorie mag toepas. Ons sal hier dan ook grotendeels die gedagtegang van SCHUMACHER en WOLFF <sup>2)</sup> volg.

Per definisie word die kwanteopbrengs  $Q$  gegee deur

$$Q = \frac{d[\text{CCl}_4]}{dt} \frac{1}{I_{\text{abs}}}$$

<sup>1)</sup> G. M. SCHWAB en U. HEYDE, loc. cit.

Sien ook: KORNFELD en STEINER, *Zs. f. Phys.*, **45**, 325, 1927.

<sup>2)</sup> H. J. SCHUMACHER en K. WOLFF, loc. cit.

Uit (7) volg dus

$$Q - 4 = \frac{\sqrt{2} k_3}{\sqrt{k_4}} [\text{Cl}_2]^{1/2} [\text{I}_{\text{abs}}]^{-1/2} \dots (8)$$

Maar die absolute waarde van  $\frac{\sqrt{2} k_3}{\sqrt{k_4}}$  is bekend, want uit vergelyking (8) en die empiriese vergelyking (2) volg dat [by verwaarlosing van die getal 4 in die eerste lid van vergelyking (8)],

$$\frac{\sqrt{2} k_3}{\sqrt{k_4}} = k = 0.55 \quad (\text{sien bl. 63}) \dots (9)$$

'n Mens zou in die algemeen by fotochemiese reaksies 'n temperatuurkoëffisiënt 1 verwag, aangesien die primêre proses nie, of altans baie weinig, van die temperatuur afhanklik kan wees. Dat daar wel deeglik 'n van 1 afwykende temperatuurkoëffisiënt by die reaksie wat ondersoek is, voorgekom het, nl.  $1.42 \pm 10\%$ , moet aan die sekondêre reaksies toegeskrywe word.

Veronderstel dat reaksie IV 'n driebotsingsreaksie is wat, omdat hy eksoterm is, by elke botsing verloop. Omdat by die weinige termolekulêre reaksies wat daar bekend is, en wat by kamertemperatuur kan verloop, die temperatuurkoëffisiënte baie klein is (en dié van die reaksie  $2 \text{NO} + \text{O}_2 = 2 \text{NO}_2$  selfs negatief is), mag ons ook aanneem dat reaksie IV temperatuur onafhanklik is. Dus volg uit (9) dat die temperatuurkoëffisiënt van  $k$  dieselfde is as dié van  $k_3$ .

Toepassing van die wet van ARRHENIUS

$$\frac{d \log k}{dt} = \frac{w}{R T^2} \dots (10)$$

lewer vir  $w$  die waarde van 6100 kal. per grammelekuul. Substitusie van hierdie waarde in formule 1 gee

$$k_3 = 10^{-1} \times 4.7 \times 10^{10} \times 10^{-\frac{6.1 \times 10^8}{4.57 \times 287}} \cong 10^5$$

Hierin is as steriese faktor  $10^{-1}$  geneem, om soveel moontlik by die werk van SCHUMACHER en WOLFF aan te sluit, terwyl die faktor  $4.7 \times 10^{10}$  die botsingsgetal gee wat verkry word uit die formule van BOLTZMANN.

Substitusie van die gevonde waarde van  $k_3$  in vergelyking (9) gee

$$k_4 = 7.3 \times 10^{10} \dots \dots \dots (11)$$

Met die formule van SYRKIN <sup>1)</sup>

$$Z = \frac{N_1^{n_1} N_2^{n_2} \dots \sigma^{(n_1 + n_2 + \dots - 1)}}{n_1! n_2! \dots \dots \dots r} \sqrt{.92 \pi RT} \sqrt{\frac{\frac{n_1}{M_1} + \frac{n_2}{M_2} + \dots}{n_1 + n_2 + \dots}} \quad (12)$$

is dit moontlik om die aantal botsinge per sek. per kcm.,  $Z$  tussen  $N_1$  molekule van gas 1,  $N_2$  molekule van gas 2 ens., te bereken. Hierby gee  $\sigma$  die botsingsvolume aan by een botsing van  $n_1$  molekule van gas 1,  $n_2$  molekule van gas 2 ens.;  $r$  is die straal van hierdie botsingsvolume.

Pas 'n mens hierdie formule toe op die botsinge van die drie molekule  $\text{CCl}_3$ ,  $\text{CCl}_3$  en  $\text{Cl}_2$  (sien reaksie IV) dan verkry 'n mens dat

$$k_4 = 3.17 \times 10^{45} \times \frac{\sigma^2}{r} \dots \dots \dots (13)$$

Hierby is dan aangeneem (sien bls. 66) dat elke botsing van drie molekule effektief is.

Vergelyk 'n mens die waardes van  $k_4$  uit (11) en (13) dan vind 'n mens

$$\frac{\sigma^2}{r} = \frac{(\frac{4}{3} \pi r^3)^2}{r} = 2.3 \times 10^{-35}$$

Dus

$$r \cong 9 \times 10^{-8} \text{ cm.}$$

Hierdie fotochemiese reaksie stel ons dus in staat om 'n ru skatting te maak van die botsingsvolume by 'n botsing van drie molekule, en wel is die straal daarvan ongeveer  $2 \times$  die diameter van die molekule.

Vir die berekening van  $k_2$ , wat vir ons nie van direkte belang is nie, verwys ons na die werk van SCHUMACHER en WOLFF.

<sup>1)</sup> J. K. SYRKIN, Phys. Zs. 24, 236, 1923.



Alleen laat ons hier die eksperimentele gegewens volg om eventueel narekening van  $k_2$  moontlik te maak.

Stroomsterkte deur die 150-watt lampe = 1.126 amp.

Totale hoeveelheid geabsorbeerde lig =  $3.77 \times 10^{-7}$  Einstein  
per L. per sek.

Chloorkonsentrasie = 0.129 mol. per L.

Hoeveelheid gevormde  $\text{CCl}_4$  =  $1.16 \times 10^{-4}$  mol. per  
L. per sek.

Uit hierdie gegewens volg o.a. ook die kwanteopbrengs en wel is dit  $\cong 300$  mol. per Einstein.

### § 3. *Vergelyk met die reaksie in gasfase.*

Deur die gelukkige omstandigheid dat SCHUMACHER en WOLFF <sup>1)</sup> dieselfde reaksie in gasfase gemeet het, is dit moontlik om die verkrege resultate met mekaar te vergelyk.

Direk opvallend is die groot gelykheid wat daar bestaan in beide gevalle. Nie alleen is altwee reaksievergelykinge identiek nie, maar ook die temperatuurkoeffisiënte is gelyk, nl.  $1.45 \pm .10$  in die gasfase by ongeveer  $55^\circ \text{C}$ . en  $1.42 \pm 10\%$  by  $20^\circ \text{C}$ . in die vloeistof, d.w.s. moet dus ook die aktiveringsenergie in beide gevalle ongeveer gelyk wees. Reduseer ons die deur ons verkrege kwanteopbrengs op die intensiteit van chloorkonsentrasie van SCHUMACHER en WOLFF, dan vind ons die waarde van ongeveer 500 mol per Einstein. Ook hierdie getal lê dig by hulle waarde van 300 mol per Einstein. As ons rekening hou met die feit dat by dergelike absolute intensiteitsmetinge altyd groot foute insluip, bestaan daar selfs die moontlikheid dat die verskil heeltemal aan waarnemingsfoute toegeskrywe kan word.

Is egter, soos SCHUMACHER en WOLFF beweer, hulle kwanteopbrengs binne 10% korrek, dan sou ons 'n groter kwanteopbrengs in die vloeistof verwag. Op die volgende gronde is dit nie onwaarskynlik nie.

SCHWAB en HEYDE <sup>2)</sup> wat dieselfde reaksie, al is dit op enigsins

<sup>1)</sup> H. J. SCHUMACHER en K. WOLFF, loc. cit.

<sup>2)</sup> G. M. SCHWAB en U. HEYDE, loc. cit.

ander wyse as deur ons gedoen, ook in vloeistoffase gemeet het, het gevind dat roer sonder enige invloed is op die reaksiesnelheid. Hieruit moet ons dus konkludeer dat daar geen kettingafbreek sal plaas vind deur rekombinasie van chlooratome aan die wand nie. Dus ook in ons eksperimente waarby deur die gasstroom steeds goed geroer is, moet ons aanneem dat dit sonder invloed op die reaksie is, in ooreenstemming met die gevonde reaksievergelyking. Hierdie vergelyking kon nl. teoreties afgelei word uit die onderstelling dat as kettingafbreek die driestoot  $\text{CCl}_3 + \text{CCl}_3 + \text{Cl}_2$  gefungeer het. As ons dus die redelike aanname invoer dat deur die groot oormaat van  $\text{CHCl}_3$  molekule wat afskermend sou werk, die botsingskans tussen twee  $\text{CCl}_3$  molekule (en dus ook die driestoot) minder word as in 'n gas, is die groter kwanteopbrengs in die vloeistof verklaar.

Ons sou ons egter ook kan voorstel dat in 'n vloeistof by die primêre proses gedurende die dissosiasietyd van die chloormolekuul, hierdie aangeslae molekuul maklik in aanraking kom met 'n  $\text{CHCl}_3$  molekuul, waarby die opgehoopte energie vrykom as kinetiese energie en die chloor weer in sy normale toestand terugval. Dit sou die kwanteopbrengs in 'n vloeistof verlaag t.o.v. 'n gas. Hierdie proses sou ons eweredig met die aantal geaktiveerde chloormolekule moet stel. D.w.s. onafhanklik van die chloorkonsentrasie verkry 'n mens dus

$$\text{Desaktivering} = K I_{\text{abs}}$$

Uit vergelyking (8) volg dat by konstant gehoude chloorkonsentrasie die kwanteopbrengs eweredig met  $[I_{\text{abs}}]^{-\frac{1}{2}}$  verloop.

Dus sou daar 'n dergelike, desaktiverende proses bestaan, dan moet by toenemende ligintensiteit en konstant gehoude chloorkonsentrasie die gemete kwanteopbrengs agterstaan by die berekende. By ons eksperimente is die geabsorbeerde hoeveelhede lig te weinig verander om hierdie effek te kan konstateer.

Ons mag egter voorlopig wel aanneem dat dit baie onwaarskynlik is dat die vergrote kwanteopbrengs deur die „afskermende” werking van die  $\text{CHCl}_3$  presies gekompenseer sou word deur die desaktivering wat by die primêre proses sou optree.

Ons besluit dus:

1. Die primêre prosesse in gas- en vloeistoffase is identiek.

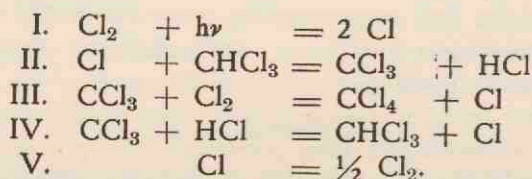
2. Die werkingssfeer van die molekule van die gedurende die reaksie gevormde tussenproduk is in 'n vloeistof gelyk aan, of eventueel 'n bietjie kleiner as, dié in 'n gas.

Stilswygend is aangeneem dat die reaksieverloop, in die besonder die kwanteopbrengs, onafhanklik is van die beligtingswyse. SCHUMACHER en WOLFF het nl. gebruik gemaak van 'n monochromatiese ligbron, terwyl in ons eksperimente kontinue lig toegepas is. Hierdie aanname word geregverdig deur die ondersoekinge van COEHN en CORDES <sup>1)</sup> wat kon aangetoon het dat in eerste benadering die kwanteopbrengs dieselfde gebly het wanneer bestraal is met lig van golflengte 2570 Å asook met 4358 Å.

Ons moet tans egter nog 'n verklaring kan gee vir die afwyking van die resultate van SCHWAB en HEYDE <sup>2)</sup>. Hulle het gevind uit hul, eweneens aan vloeistowwe uitgevoerde, eksperimente die volgende reaksievergelyking:

$$\frac{d [\text{CCl}_4]}{dt} = \frac{k [I_0] [\text{Cl}_2]^2 [\text{CHCl}_3]}{[\text{Cl}_2] + k^1 [\text{HCl}]}$$

As reaksieskema gee hulle:



Hulle kwanteopbrengs lê baie laer as 'n mens volgens ons metinge sou verwag. Dit word egter volkome begryplik as 'n mens weet dat hulle vir hul kontinue ligbron 'n filter geplaas het wat 'n taamlike goeie monochromatiese band by 5000 Å deurgelaat het. Maar soos ons reeds gesien het op bls. 65 is lig met 'n groter golflengte as 4995 Å nie in staat om die chloor te dissosieer nie. Bowendien tree by chloor geen predissosiasie op nie, sodat by die eksperimente van SCHWAB en HEYDE die grootste deel van die lig vir reaksiedoeleindes nutteloos geabsorbeer word; d.w.s. hulle

<sup>1)</sup> A. COEHN en H. CORDES, Zs. f. phys. Ch. (B), 9, 1, 1930.

<sup>2)</sup> G. M. SCHWAB en U. HEYDE, loc. cit.

gevonde kwanteopbrengs sal te klein wees. Die feit dat hulle 'n  $\text{CHCl}_3$  afhanklikheid vind, kom deurdat hulle as kettingafbreek 'n verbruik van chlooratome deur onsuiverhede aanneem; spore van suurstof, soos uit ons eksperimente blyk, sou inderdaad hul resultate moet beïnvloed.

Waar ons dus kan besluit op 'n gelyke reaksieverloop in vloeistof en gasfase, sou uit nuwere ondersoekinge van CHAPMAN <sup>1)</sup> oor die chloor-gesensibiliseerde fotochemiese oksidasie van  $\text{CHCl}_3$  in  $\text{CCl}_4$  oplossing 'n groot afname in die kwanteopbrengs moet optree by die oorgang gas—vloeistof. Die reaksievergelyking bly egter in beide gevalle gelyk.

Dieselfde reaksie is deur SCHUMACHER en WOLFF <sup>2)</sup> ondersoek, maar alleen in gasfase. Die deur hulle gevonde reaksievergelyking wyk egter af van dié gegee deur CHAPMAN. Solank hier dus geen eenduidige resultate voorlê nie is dit voorbarig om vergelykinge te tref tussen die reaksieverloop in vloeistof- en gasfase. Mog eventueel die verloop in die kwanteopbrengs soos deur CHAPMAN gevind, tog blyk juis te wees, dan sou die verskil tussen 'n gesensibiliseerde en 'n direkte fotochemiese reaksie die oorsaak kan wees dat in die reaksie wat deur ons ondersoek is, die kwanteopbrengs neig om in 'n ander rigting te gaan as deur CHAPMAN gekonstateer is.

Ons het kon aantoon dat die chlorering van  $\text{CHCl}_3$  ook, en selfs baie heftig, in die donker kan verloop deur toevoeging van 'n ru glasoppervlak aan 'n hoog gekonsentreerde oplossing van chloor in  $\text{CHCl}_3$ . Dergelike katalitiese effekte van die wand is ook meermale by ander, veral eksplosieagtige, reaksies gekonstateer, maar dit is tot nog toe nog nie geluk om hiervoor 'n afdoende verklaring te vind nie. Onder hierdie omstandighede is genoemde donkerreaksie nie verder ondersoek nie. Wel word dit nou duidelik waarom klein oneffenhede in 'n reaksievat 'n verkeerde reaksieverloop kan voorspieël. By ons eksperimente was die glaswand van die reaksievat egter voldoende glad om geen merkbare donkerreaksie te veroorsaak nie. Dit kan nl. maklik aangetoon word deur

<sup>1)</sup> A. T. CHAPMAN, J. Amer. Chem. Soc. **56**, 818, 1934.

——— Ibid. **57**, 416, 1935.

<sup>2)</sup> H. J. SCHUMACHER en K. WOLFF, Zs. f. phys. Ch. (B), **26**, 453, 1934.

die chlooroplossing 'n lang tyd in die donker in die reaksievat te laat staan; die oplossing ontkleur nie.

Ten slotte mag nog vermeld word dat by die indamp van 'n monster wat verskeie ure aan fotochlorering onderwerp was, 'n baie geringe hoeveelheid stroopagtige vloeistof in die kolf agtergebly het. Hierdie residu moet waarskynlik aan onsuiverhede toegeskrywe word, hoewel dit nie uitgesluit is dat spore van  $C_2 Cl_6$  aanwesig was nie, wat as kondensasieprodukt van die vry trichloormetiel sou ontstaan het.

#### § 4. *Tussenprodukte.*

Vir die verklaring van fotochemiese reaksies met 'n groot kwantepbrengrs is dit noodsaaklik om die bestaan van een (meerdere) kettingdraer(s) aan te neem. By die fotochlorering van  $CHCl_3$  kan, soos in die vorige paragrafe aangetoon is, die instabiele tussenprodukt  $CCl_3$  die rol van kettingdraer vervul. Dit het egter nooit geluk om hierdie instabiele tussenprodukte eksperimenteel aan te toon nie. Chemiese metodes is seker ontoereikend, maar 'n mens moet eweseer verwag dat ook die optiese metodes soos in die literatuur voorgestel is <sup>1)</sup> die gestelde doel nie kan beantwoord nie. Hierdie metodes berus nl. op absorpsiemetinge in die infra-rooi of ultra-violet. Die baie lae konsentrasie van die tussenprodukt kan egter nie voldoende wees om 'n absorpsieeffek meetbaar te maak nie.

Nou is op min of meer analoë probleme die Ramaneffek met sukses toegepas. So is b.v. deur TRUMPY <sup>2)</sup> die vorming van mengmolekule soos  $SnBr_3Cl$  aangetoon in 'n mengsel van  $SnCl_4 + SnBr_4$ , iets wat egter waarskynlik ook wel deur absorpsiemetinge vasgestel sou kon word.

Die opset van ons eksperimente was om eers volledig die reaksieverloop met die Ramaneffek te bepaal soos dit uitvoerig beskrywe is en om dan hierdie resultate te vergelyk met Ramanspektra wat gedurende die reaksieverloop opgeneem word. Dit kan nou reeds opgemerk word dat die dieper ingaan op die fotochemiese reaksie

<sup>1)</sup> Sien o.a. KLAUS CLUSIUS, Kettenreaktionen, Fortschritte der Ch., Phys. und phys. Ch., **21**, 1932.

<sup>2)</sup> B. TRUMPY, Zs. f. Phys. **66**, 790, 1930.

self, wat geregverdig geskyn het deur die invoering van die nuwe beligtingsmetode, die oorsaak geword het van tydnoed, waardeur helaas slegs baie vlugtig op hierdie uiters belangrike probleem kon ingegaan word.

Die Ramaneffek skyn o.i. die enigste optiese metode te wees waardeur dit moontlik is om ons kennis van tussenprodukte te verdiep. Nie alleen omdat dit die metode by uitnemendheid is om gegewens te verstrek oor die struktuur van die tussenmolekuul nie, maar hoofsaaklik omdat dit bo alle optiese metodes die voordeel besit van 'n integrerende effek te wees. Teoreties nl. moet dit altyd moontlik wees, hoe gering die konsentrasie van die te ondersoekte stof ook is, om deur slegs opvoering van die beligtingstyd die karakteristieke lyne van die stof te fotografeer. In die praktyk word hierdie moontlikheid egter begrens deur o.a. die kontinue agtergrond van die ingestraalde lig.

Uit vergelyking (6) bls. 64 volg:

$$\begin{aligned} [\text{CCl}_3] &= \sqrt{\frac{2 I_{\text{abs}}}{k_4 [\text{Cl}_2]}} \\ &= \sqrt{\frac{7.54 \times 10^{-7}}{10^{10} \times .129}} = 2.41 \times 10^{-8} \text{ mol per L.} \end{aligned}$$

Dit is moontlik om die ligintensiteit in 'n Raman-opstelling met 'n kwiklamp sterk op te voer en dit is redelik om in dié geval 'n stasionêre  $\text{CCl}_3$  konsentrasie van  $10^{-6}$  mol per L. te verwag.

E. CRIGLER <sup>1)</sup> is dit geluk om met 'n Moll-mikrofotometer nog 5 % verandering in 'n mengsel van bensol en toluol aan te toon terwyl J. WEILER <sup>2)</sup> onder „besonder gunstige omstandighede” nog 'n konsentrasie van ongeveer  $\frac{1}{2}$  % styrol visueel op 'n plaat kon vasstel. Beide gevalle is deur ons nog verbeter (2 %  $\text{CCl}_4$  kan nog kwantitatief met 'n enkele meting op 10 % noukeurig bepaal word), maar dit is tog nie moontlik om minder as  $10^{-3}$  mol  $\text{CCl}_4$  per L. aan te toon nie, deurdat dan die agtergrond van die kwiklamp gaan oorheers.

<sup>1)</sup> E. CRIGLER, Phys. Rev. **38**, 1387, 1931.

<sup>2)</sup> J. WEILER, Verh. dtsch. physik. Ges. 13/5/1932.

Uit die gegewens van SCHUMACHER en WOLFF kan ons die stasionêre  $\text{CCl}_3$  konsentrasie op  $10^{-5}$  mol per L. skat, sodat in ieder geval (aangeneem dat die intensiteit van die  $\text{CCl}_3$  Ramanlyne dieselfde sou wees as van die  $\text{CCl}_4$  Ramanlyne) na ander ligbronne gesoek moet word om die onder die huidige omstandighede minimaal aantoonbare konsentrasie nog 'n faktor 100 te kan verlaag. Voorlopige eksperimente om tog met 'n Heraeus kwiklamp die vry trichloormetiel aan te toon, het dan ook negatief verloop.

Dit skyn egter nie uitgesluit nie dat heliumbeligting soos deur WOOD <sup>1)</sup> beskrywe is, aan die gestelde doel sal beantwoord. Duidelik is egter dat in elk geval baie ligsterke spektrografe gebruik moet word.

<sup>1)</sup> R. W. WOOD, Phys. Rev. 36, 1421, 1930.

## APPENDIKS.

Ons laat hier die volledige berekening van die ligabsorpsie in die reaksievat volg. <sup>1)</sup>

Aangesien die bestraling homogeen is, vereenvoudig ons die probleem deur i.p.v. na te gaan hoeveel lig deur 'n oppervlakte elementjie by  $O$  (fig. 22) na buite stroom (in die kwadrante met negatiewe  $X$ -as) te bereken hoeveel van die by  $O$  invallende lig weer uit die silinder sal tree.

Beskou eers die geval waarby die punt  $O$  op die helfte van die silinderhoogte wat met die  $Y$ -as saamval, lê. Die  $Z$ -as wat vorentoe gerig is, raak die silindermantel in  $O$ .

Voorlopige berekeninge het aangetoon dat die oplossing die maklikste gevind word, wanneer die koördinate van 'n punt  $P$  op die silinderoppervlak gegee word deur  $x$ ,  $r$  en  $\theta$ , waarby

$x$  = afstand  $OP$

$r$  = hoek tusschen  $OP$  en die positiewe  $X$ -as

$\theta$  =  $\angle POQ$  waar  $OQ$  in die  $XY$ -vlak val en die vlak deur

$OP$  en die  $X$ -as loodreg staan op die vlak deur  $OP$  en  $OQ$ . Die brekingsindeks van  $\text{CHCl}_3$  is 1.446 vir die  $\text{Na } D$ -lyne en kan dus vir die blou deel v/d. spektrum op ongeveer 1.45 gestel word. Die grenshoek word dan gegee deur

$$\frac{I}{\sin \psi} = 1,45$$

$$\text{d.i. } \psi = 43^\circ 36'$$

M.a.w. die ligkeël in die vloeistof gee 'n maksimum waarde aan  $r$  van  $43^\circ 36'$ .

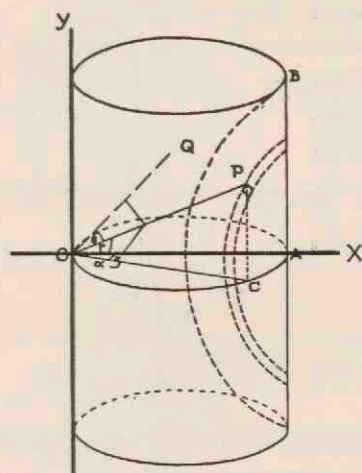


FIG. 22.

<sup>1)</sup> Sien ook Hoofstuk III, § 2.



Vir die hoogte van die silinder is 6.0 cm. geneem, terwyl die deursnit 4.76 cm. bedra. Dit is dus duidelik dat die berekening in twee dele moet gesplits word, nl. die eerste deel waarby die maksimum waarde van  $r$  gegee word deur  $\tan^{-1} \frac{BA}{AO}$  d.i.  $32^\circ 13'$ , en 'n tweede deel waarby die waardes van  $r$  tussen  $32^\circ 13'$  en  $43^\circ 36'$  varieer; in hierdie laaste geval sny die ligkeël nl. die bo- en ondervlak van die silinder.

Beskou 'n oppervlakte elementjie op die silinder by  $P$  uitgesny deur die ruimtehoekie  $drd\theta$ , dan is die bewering dat die uittredende hoeveelheid lig by  $P$  gegee word deur

$$I_0 f e^{-\mu x} dr d\theta \dots \dots \dots (1)$$

waarby:

$\mu$  = absorpsiekoëffisiënt van die vloeistof

$f$  = 'n faktor wat saamhang met die breking in die medium

$I_0$  gedefinieer word deur die ligstroom per eenheid ruimtehoek per sek. deur  $O$ .

Bepaal ons eers die faktor  $f$ .

Die hoek  $\theta$  in die vloeistof korrespondeer met 'n hoek  $\varphi$  buite die silinder, en  $\angle r$  korrespondeer met  $\angle i$ ; hierdie verhoudinge is in fig. 23 vir die gegee probleem voorgestel.

Laat by konstante  $i$ ,  $\varphi$  varieer. Dan sal die eindpunte van die strale (wat van gelyke lengte  $L$  gekies word) sirkels beskrywe van ongelyke straal.

Nou is  $\frac{d\varphi}{d\theta} = \frac{a}{b}$  waar  $a$  en  $b$  die getekende booglengtes is.

$$d.i. \quad \frac{d\varphi}{d\theta} = \frac{L \sin i \cdot da}{L \sin r \cdot da} = n \quad (2)$$

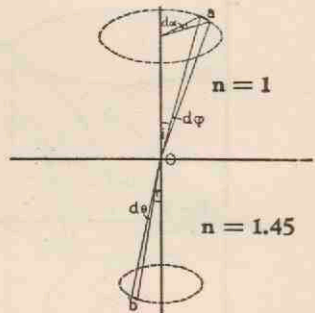


FIG. 23.

Word nou  $\varphi$  vasgehou en  $\theta$  gevarieer, dan vind ons deur differensiasie van  $\sin i = n \sin r$

dat 
$$\frac{di}{dr} = \frac{n \cos r}{\cos i} \dots \dots \dots (3)$$

Uit vergelykinge (2) en (3) volg

$$dr d\theta = \frac{\cos i}{n^2 \cos r} di d\varphi = \frac{\sqrt{1 - n^2 \sin^2 r}}{n^2 \cos r} di d\varphi \quad \dots (4)$$

Dus met toenemende invalshoek verminder die ruimtehoekie  $dr d\theta$ , as  $di d\varphi$  konstant gehou word.

Of omgekeerd, as ons  $dr d\theta$  konstant hou, dan sal by die nader van die grenshoek die energie in hierdie ruimtehoekie toeneem. M.a.w. die verligting in die vloeistof is nie homogeen nie.

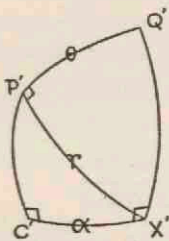
Waar dit vir integrasiedoeleindes nodig is om  $dr d\theta$  konstant te hou, moet dus die invallende ligintensiteit met die faktor

$$f = \frac{n^2 \cos r}{\sqrt{1 - n^2 \sin^2 r}}$$

vermenigvuldig word.

Tans moet nog die afstand  $x$  uitgedruk word in  $r$  en  $\theta$ .

Veronderstel dat die projeksie van  $OP$  op die  $XZ$ -vlak een  $\angle \alpha$  met die  $X$ -as maak. Dan is dit met behulp van boldriehoeksmeting gemaklik om  $\alpha$  in  $r$  en  $\theta$  uit te druk.



Laat nl.  $P'$ ,  $Q'$ ,  $X'$  en  $C'$  die punte wees waar resp. die lyne  $OP$ ,  $OQ$ ,  $OX$  en  $OC$  die eenheidsbol om  $O$  sny.

Dan is

$$\begin{aligned} P'Q' &= \theta \\ P'X' &= r \\ C'X' &= \alpha \\ \angle Q'P'X' &= \angle P'C'X' = \angle C'X'Q' = 90^\circ. \end{aligned}$$

FIG. 24. Ons kry dan, omdat  $\angle Q'P'X' = 90^\circ$

$$\begin{aligned} \frac{\sin \theta}{\sin \left( \frac{\pi}{2} - \angle C'X'P' \right)} &= \sin Q'X' = \sqrt{1 - \cos^2 Q'X'} \\ &= \sqrt{1 - \cos^2 \theta \cos^2 r} \quad \dots (5) \end{aligned}$$

In die reghoekige  $\triangle P'C'X'$  is

$$\cos \angle C'X'P' = \tan \alpha \cdot \cotan r \quad \dots (6)$$

Dus van (5) en (6)

$$\begin{aligned} \sin^2 \theta &= \sin^2 \left( \frac{\pi}{2} - \angle C'X'P' \right) \cdot (1 - \cos^2 \theta \cdot \cos^2 r) \\ &= \tan^2 \alpha \cdot \cotan^2 r (1 - \cos^2 \theta \cdot \cos^2 r) \end{aligned}$$

Dus

$$\tan^2 \alpha = \frac{\sin^2 \theta \cdot \tan^2 r}{1 - \cos^2 \theta \cdot \cos^2 r}$$

Dus

$$\cos^2 \alpha = \frac{1}{1 + \frac{\sin^2 \theta \tan^2 r}{1 - \cos^2 \theta \cos^2 r}} \dots \dots (7)$$

Maar uit fig. 22 volg

$$\cos \alpha = \frac{OC}{D} \quad \text{waar } D = \text{diam. van die}$$

silinder.

OC word verkry uit

$$\begin{aligned} \frac{OC}{x} &= \cos POC \\ &= \frac{\cos r}{\cos \alpha} \end{aligned}$$

Dus

$$x = \frac{D \cos^2 \alpha}{\cos r} \dots \dots \dots (8)$$

Dus van (7)

$$x = \frac{D}{\cos r} \cdot \frac{1}{1 + \frac{\sin^2 \theta \tan^2 r}{1 - \cos^2 \theta \cos^2 r}} \dots (9)$$

Substitusie van die gevonde waardes van  $f$  en  $x$  in vergelyking (1) lewer nou dat die uittredende hoeveelheid lig deur die oppervlakte elementjie by  $P$  gegee word deur

$$I_0 \cdot \frac{n^2 \cos r}{\sqrt{1 - n^2 \sin^2 r}} \cdot e^{-\frac{\mu D}{\cos r}} \cdot \frac{1}{1 + \frac{\sin^2 \theta \tan^2 r}{1 - \cos^2 \theta \cos^2 r}} dr d\theta \dots (10)$$

Weens die simmetrie in die vier kwadrante behoef ons slegs te integreer vir  $\theta$  van  $0^\circ$  tot  $90^\circ$ , terwyl  $r$  varieer van  $0^\circ$  tot  $32^\circ 13'$  in die eerste deel van ons berekening.

Daar moet egter nog een korreksie term toegepas word, nl. die refleksie van die invallende lig op die glaswand van die silinder, wat egter weer van die invalshoek afhang. Die refleksie aan die grenslaag glas-chloroform kan deur die klein verskil in brekingsindices verwaarloos word. Sodat ons ten slotte kry dat van 'n hoeveelheid homogeen opvallende lig (nl. dié hoeveelheid wat in die chloroform juis die keël met hoek  $32^{\circ} 13'$  opvul), die vloeistof weer verlaat 'n hoeveelheid

$$r = 32^{\circ} 13' \quad \theta = 90^{\circ}$$

$$4 \int_{r=0^{\circ}}^{r=32^{\circ} 13'} \int_{\theta=0^{\circ}}^{\theta=90^{\circ}} I_0 \frac{n^2 \cos r}{\sqrt{1-n^2 \sin^2 r}} e^{-\frac{\mu D}{\cos r}} \frac{I}{1 + \frac{\sin^2 \theta \tan^2 r}{1 - \cos^2 \theta \cos^2 r}} \left(1 - \frac{I_{\text{refl}}}{I_0}\right) dr d\theta \quad (11)$$

Hierin word  $\frac{I_{\text{refl}}}{I_0}$  gegee deur die bekende formule van FRESNEL

$$\frac{I_{\text{refl}}}{I_0} = \frac{1}{2} \left\{ \frac{\tan^2 (i-r)}{\tan^2 (i+r)} + \frac{\sin^2 (i-r)}{\sin^2 (i+r)} \right\}$$

waarin ons vir  $i$  moet substitueer:  $\sin^{-1} (n \sin r)$ .

Met opset het ons die korreksie vir die refleksie van die reeds gedeeltelik geabsorbeerde lig voor dié uit die silinder uittree, verwaarloos. In die eerste plek omdat hierdie korreksie klein is; in die tweede plek omdat moeilik 'n algemene term vir hierdie korreksie gevind kan word, en ten derde moet die integrand tog grafies geïntegreer word, waarby dit dan wel maklik val om van punt tot punt die spesifieke waarde van hierdie term te bereken.

Die tweede deel van die berekening kan ons weer in twee dele splits, nl. die bepaling van die ligfluks deur die gebuigde oppervlak  $BDEF$  en vervolgens deur die vlak  $BFG$ .

In die geval  $BDEF$  sal die integrand heeltetal dieselfde bly as in (11), alleen verander die limiete, en wel loop  $r$  van  $32^{\circ} 13'$  tot  $43^{\circ} 36'$  terwyl  $\theta$  varieer van  $\theta = \frac{\pi}{2}$  tot  $\theta = f(r)$ .

Om hierdie funksie van  $r$  te vind, beskou 'n punt  $P$  op die lyn  $FPB$

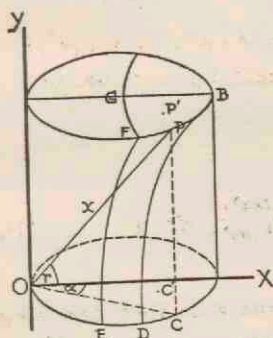


FIG. 25.

$$\cos \angle POC = \frac{OC}{x} = \frac{D \cos \alpha}{x}$$

$$\sin \angle POC = \frac{PC}{x} = \frac{3}{x}$$

Dus 
$$\frac{D \cos \alpha}{x} = \sqrt{1 - \frac{9}{x^2}}$$

Uit (9) volg 
$$\cos^2 \alpha = \frac{x \cos r}{D}$$

Substitusie lewer dan die vierkantsvergelyking

$$x^2 - x D \cos r - 9 = 0$$

met as enigste bruikbare wortel

$$x = \frac{D}{2} \cos r + \sqrt{\frac{D^2}{4} \cos^2 r + 9} \dots \dots \dots (12)$$

Deur gelykstelling van die twee regtersye van die vergelykinge (9) en (12) word die verband wat gesoek is tusschen  $r$  en  $\theta$  gevind.

Om die ligstroom deur  $GBPF$  te bereken moet tans 'n nuwe uitdrukking vir  $x$  gevind word.

Hierdie waarde volg direk uit

$$\frac{3}{x} = \sin \angle P'OC' = \sqrt{1 - \cos^2 \angle P'OC'} = \sqrt{1 - \frac{\cos^2 r}{\cos^2 \alpha}} \quad (13)$$

waarby  $\cos^2 \alpha$  gegee word deur vergelyking (7).

Die limiete vir  $r$  is weer  $32^\circ 13'$  en  $43^\circ 36'$  terwyl  $\theta$  varieer van  $\theta = 0^\circ$  tot  $\theta = f(r)$ .

Die drie integrale wat verkry is vat ons nou saam, sodat ons ten slotte vind dat die totale ligabsorpsie gegee word deur die formule

$$\begin{aligned}
& 2\pi I_0 \int_{r=0^0}^{r=43^{\circ}36'} \int_{\theta=0^0}^{\theta=90^0} \left(1 - \frac{I_{\text{refl.}}}{I_0}\right) dr d\theta - \\
& 4 I_0 \left[ \int_{r=0^0}^{r=32^{\circ}13'} \int_{\theta=0^0}^{\theta=90^0} \varphi(r) \cdot e^{-\mu \psi(r, \theta)} dr d\theta \right. \\
& \quad + \int_{r=32^{\circ}13'}^{r=43^{\circ}36'} \int_{\theta=f(r)}^{\theta=90^0} \varphi(r) \cdot e^{-\mu \psi(r, \theta)} dr d\theta \\
& \quad \left. + \int_{r=32^{\circ}13'}^{r=43^{\circ}36'} \int_{\theta=0^0}^{\theta=f(r)} \varphi(r) \cdot e^{-\mu \chi(r, \theta)} \cdot \psi(r, \theta) dr d\theta \right] \quad (14)
\end{aligned}$$

met die volgende waarden van die verskillende funksies:

$$\varphi(r) = \frac{n^2 \cos r}{\sqrt{1 - n^2 \sin^2 r}} \left(1 - \frac{I_{\text{refl.}}}{I_0}\right)$$

$$\psi(r, \theta) = \frac{D}{\cos r} \cdot \frac{1}{1 + \frac{\sin^2 \theta \tan^2 r}{1 - \cos^2 \theta \cos^2 r}}$$

$$\chi(r, \theta) = \frac{3 \cos a}{\sqrt{\cos^2 a - \cos^2 r}} \cdot \frac{\cos r}{D \cos^2 a}$$

waar  $\cos a$  gegee word deur vergelyking (7).

$$\theta = f(r) \text{ word gevind uit: } \psi(r, \theta) = \frac{D}{2} \cos r + \sqrt{\frac{D^2}{4} \cos^2 r + 9}$$

## SUMMARY.

The present work is an attempt to apply the Raman effect to the solution of problems in the chemical dynamics with the ultimate technical aim of thus finding an optical method of testing transformer oils.

After having shown the experimental possibility of this, the research was continued with more easily interpretable chemical reactions, in particular the photochlorination of chloroform.

It was found that on plotting the percentage of carbon tetrachloride, present in a mixture of carbon tetrachloride and chloroform, against the intensity of its Raman lines a straight line was obtained, from which the incoherence of the Raman-radiation was inferred.

With the aid of this calibration curve it was possible to determine accurately the amount of carbon tetrachloride present at any moment during the photochemical reaction between chlorine and chloroform and thus obtaining a method of following the reaction. The linear relationship obtained between time of reaction and amount of carbon tetrachloride formed, is explained.

In order to study the photochlorination it was found necessary to introduce a new method of illuminating the reaction vessel homogeneously. In Chapter III it is shown how experimental observations and mathematical calculations about the light absorption in such a system, are in perfect agreement with one another. The advantages of this "source of light" over other modes of illumination are summarized.

It is shown how very simple but accurate measurements with a photoelectric cell confirm the results obtained with the Raman effect.

Theoretical considerations which presume the existence of free

$\text{CCl}_3$  molecules, lead to the same equation as was found experimentally, viz. a linear relationship between the amount of carbon tetrachloride formed per unit of time and the square root of the product of chlorine concentration and light absorption. From reaction constants the radius of the sphere of action of a termolecular collision is calculated.

The work of SCHUMACHER and WOLFF on the photochlorination of gaseous chloroform allows an interesting comparison to be made between the reaction in liquid and in gaseous phase.

The possibility of demonstrating experimentally the existence of highly unstable chain products by means of the Raman effect is discussed.



Faint, illegible text, possibly bleed-through from the reverse side of the page. The text is too light to transcribe accurately.

## STELLINGE

---

### I.

Die vir fotochemiese reaksies „ideale inwendige ligbron” van PLOTNIKOW word deur hom te simplisties voorgestel.

J. PLOTNIKOW, Lehrbuch der allgemeinen Photochemie, 1920.

### II.

Röntgenogramme kan geen uitsluitel oor die aan- of afwesigheid van vry silwer in die latente beeld van die fotografiese plaat gee nie.

### III.

Die berekeninge van GODNEW en SSWERDLIN oor die soortlike warmte van  $S_2$  damp by hoë temperature moet gekorrigeer word vir die termiese dissosiasie van die molekule

I. GODNEW en A. SSWERDLIN, Zs. f. Phys. **97**, 124, 1935.

### IV.

Om die begrip tyd vas te lê, is die rotasie van die aarde onbruikbaar; daar is ander periodieke verskynsele waarvan die steuringe noukeuriger bekend is en waarvan die geheel beter geskik is vir die definisie van die eksperimentele tyd.



## V.

Bij die soek naar keuringsmetodes moet rekening gehou word met die temperatuurkoëffisiënte van die optredende reaksies, as die stowwe in die praktyk en in die laboratorium nie aan dieselfde temperatuur blootgestel word nie.

## VI.

Die stootgenerator van MARX kan, altans teoreties, deur 'n parallele skakeling van die kondensatore verbeter word.

## VII.

By Fisiese onderwys verdien die semi-heuristiese metode die voorkeur.

## VIII.

Die huidige snel ontwikkeling van die mynwese in S.-Afrika moet gesteun word deur uitgebreide, tegnies-fisiese ondersoek.











D  
Ut  
18