

# CHEMISCH WEEKBLAD.

Orgaan van de Nederlandsche Chemische Vereeniging.

ONDER REDACTIE VAN

Dr. L. TH. REICHER (Amsterdam) en Dr. W. P. JORISSEN (Leiden).

**Uitgever: D. B. CENTEN, Amsterdam.**

*Het auteursrecht van den inhoud van dit Blad wordt verzekerd volgens de Wet van 28 Juni 1881, Staatsblad No. 124.*

---

**Nr. 39. Amsterdam, 26 September 1908. 5<sup>e</sup> Jaargang.**

---

INHOUD: Dr. W. P. JORISSEN, De ontwikkeling van de denkbeelden op het gebied der oxydatieverschijnselen. — Boekaankondigingen. — Nederlandsche Chemische Vereeniging. — Personalialia, vacatures, industriële mededeelingen, enz. — Ontvangen boeken, brochures, enz. — Errata.

---

## De ontwikkeling van de denkbeelden op het gebied der oxydatieverschijnselen. <sup>1)</sup>

DOOR

W. P. JORISSEN.

*Dames en Heeren, zeer geachte Toehoorders!*

Het gebruik brengt mede, dat een lector zijn colleges opent met een „openbare les” en daarvoor een onderwerp kiest uit dat gedeelte der wetenschap, hetwelk hij zal hebben te doceeren.

Zooals gij weet, is dit voor mij de „anorganische scheikunde” en de vraag rijst nu: Welk gebied wordt door deze benaming aangeduid?

Meer dan de „Series” in den vorigen cursus vermeldde, n.l. „elementa eorumque connubia, carbonio excepto” — want bezwaarlijk toch kunnen wij het element koolstof en een deel zijner verbindingen bij de behandeling der anorganische chemie missen.

Mogen wij dit college dan aanduiden met „een systematische bespreking van alle belangrijke elementen en hun voornaamste verbindingen”? In zekeren zin ja. Mits men n.l. onder „systematische” bespreking niet alleen verstaat dat, hetwelk verband brengt tusschen het groote aantal te vermelden feiten, maar ook alles, wat dienstig

---

<sup>1)</sup> Openbare les, gehouden op 23 September 1908 bij de aanvaarding van het lectoraat in de anorganische scheikunde aan de Universiteit te Leiden.

kan zijn, om de grondslagen, waarop de chemische wetenschap steunt, duidelijk te maken. Het is toch niet wenschelijk, dat men zijn toehoorders alleen een ruime feitenkennis bijbrengt en hun met gemak de talrijke chemische formules en reactievergelijkingen doet hanteeren. Neen, ook de wijzen, waarop men tot die formules en vergelijkingen geraakt, moeten hun duidelijk zijn.

Zeer juist is op de „Series” tegenover de „chemia anorganica” niet de „chemia organica” geplaatst, doch wordt daar gesproken van de behandeling van „carbonium selectaque quaedam eius connubia”. In plaats van een tegenover elkaar stellen van de te bespreken onderwerpen wordt daardoor eerder een samenwerking aangeduid.

FRANCHIMONT heeft trouwens reeds 30 jaren geleden, toen men nog een scherpe scheiding placht te maken tusschen de „anorganische” en de „organische” chemie, door zijn „Leidraad bij de studie van de koolstof en hare verbindingen” de voordeelen van het niet-scheiden doen zien.

Een sprekend voorbeeld van de noodzakelijkheid, om voeling te houden tusschen beide gedeelten, is wel de werking van salpeterzuur op elementen en verbindingen. Wil men deze naar den eisch behandelen, dan dient men zich niet te beperken tot het „anorganisch” gebied.

Ook het onderwerp, waarvoor ik in hoofdzaak Uw aandacht gedurende dit uur vraag, n.l. „de ontwikkeling van de denkbeelden op het gebied der oxydatieverschijnselen” is er een, waar een zich vrij bewegen over het geheele gebied der chemie wenschelijk is.

Dat verscheidene metalen bij verhitting in de lucht, onder vorming van een zoogenaamde metaalkalk, in gewicht toenemen, schijnt reeds lang bekend te zijn geweest. Reeds GEBER, de bekende alchimist der 8<sup>ste</sup> eeuw, zou dit bij lood en tin hebben opgemerkt, eveneens meer dan een na hem. Merkwaardig is het, dat reeds in 1630 JEAN REY in zijn „Essays sur la Recherche de la cause pour laquelle l'Estain et le Plomb augmentent de poids quand on les calcine” mededeelt, dat bij het verhitten in de lucht van lood en tin de gewichtstoename een grens bereikt. Zijn verklaring van dit verschijnsel is, dat de verdichte lucht zich aan de gevormde kalk hecht. Is deze verzadigd, dan eindigt de gewichtstoename.

Daartegenover zij de meening van BOYLE, eveneens in de 17<sup>de</sup> eeuw, aangehaald. Deze meende, dat het zich hechten van deeltjes van de vlam aan die van de verhitte stof de gewichtstoename veroorzaakt.

Van meer inzicht getuigt reeds de verklaring, uit dienzelfden tijd dateerende, van MAYOW, n.l. dat de lucht uit deeltjes van twee soorten van gassen bestaat, waarvan de eene soort, die hij „partes nitro-aereae” noemt — omdat zij ook in salpeter voorkomen — noodig is voor het onderhouden van het leven en voor het verbranden van brandbare lichamen, terwijl het andere bestanddeel niet in staat is het leven of de verbranding te onderhouden. Hij bracht bijv. antimoon tot ontbranding, door de zonnestrallen er op te concentreeren met behulp van een lens, en verklaart nu de waargenomen gewichtstoename door de absorptie van de partes nitro-aereae en van vuur.

Vóór dien tijd was bij VAN HELMONT (1577—1644), aan wien — het zij ter loops opgemerkt — het woord „gas” te danken is, een denkbeeld opgekomen, dat ongeveer  $\frac{3}{4}$  eeuw, nadat het door BECHER en zijn leerling STAHL nader was uitgewerkt, van grooten invloed is geweest.

Dit denkbeeld was, dat in ieder brandbaar lichaam iets aanwezig is, dat bij de verbranding ontwijkt. Dit ontwijkende „principe” noemde STAHL (1720) „phlogiston”, naar *φλογιστός* = gebrand, terwijl BECHER het den naam „terra pinguis” gaf. Beiden beschouwden het als een „droge, aardachtige” stof, die uit zeer fijne deeltjes bestond, welke in heftige beweging konden worden gebracht. Houtskool bijv. was rijk aan phlogiston. Verhitte men nu deze stof met metaalkalken, dan ontstonden uit deze met het phlogiston weer de oorspronkelijke metalen.

Zoowel BECHER als STAHL waren bekend met het feit van de gewichtstoename, die metalen en andere stoffen bij verbranding toonen, maar zij hechtten daaraan alleen de beteekenis van een bijkomend verschijnsel.

LEMÉRY daarentegen trachtte die gewichtstoename te verklaren en wel door naast het ontwijken van het phlogiston, het opnemen van een weegbare „vuurstof” aan te nemen.

Merkwaardig is, dat BOERHAAVE, die — het zij even gememoreerd — twee eeuwen geleden aan deze Universiteit college gaf, blijkens zijn „Elementa Chemiae” in het geheel niet onder STAHL’s invloed heeft gestaan. In zijn verklaring van de rol, die de atmosfeer speelt bij de verbranding, is hij echter niet gelukkig. Hij meent n.l. dat de door de atmosfeer uitgeoefende druk de vlam en het voedsel daarvoor bij elkaar houdt. Wel stelt hij vast, dat verwarming van een lichaam geen verandering te weeg brengt in zijn gewicht, terwijl daaren tegen bij verbranding gewichtstoename optreedt.

Teneinde nu deze gewichtstoename te kunnen verklaren, won in het midden der 18<sup>de</sup> eeuw de meening veld, dat het phlogiston een

negatief gewicht moest hebben. Toch was men daarvan niet algemeen overtuigd. GUYTON DE MORVEAU toch — bekend door zijn geschrift over de „affiniteit” — oordeelde, dat het voldoende was aan te nemen, dat het phlogiston lichter was dan de lucht. Hij gaf daarvoor de volgende redeneering ten beste. Brengen wij twee even zware looden kogels onder water aan een balans in evenwicht en bevestigen wij dan aan den eenen kogel een stuk kurk, een voorwerp dus, dat lichter is dan water, dan zal deze looden kogel omhoog gaan. Hij wordt schijnbaar lichter, hoewel wij zijn gewicht blijkbaar hebben vergroot. Iets overeenkomstigs geldt bij de gewichtstoename door verbranding, waarbij wij in de lucht wegen. Het metaal — de verbinding van de metaalkalk met phlogiston — schijnt lichter te zijn dan de kalk, daar het phlogiston, juist als de kurk, specifiek lichter is dan het medium, waarin wij wegen.

De volgende ontdekkingen bereidden echter een geheelen ommekeer in de heerschende denkbeelden voor.

RUTHERFORD, een leerling van BLACK, deed in 1772 een Dissertatio het licht zien „de aere fixo dicto, aut mephitico”, waarin hij o.a. de volgende proeven beschrijft. Hij nam volumevermindering waar bij lucht, waarin een muis werd gelaten, totdat zij stierf. Het luchtresidu verminderde nogmaals in volume bij behandeling met een bijtend alkali en wel doordat de gevormde „fixed air” door het alkali werd opgenomen. (Terloops zij hierbij opgemerkt, dat deze „fixed air” of koolzuur, zooals men het gas later noemde, reeds was ontdekt door BLACK, die ook het binden er van door een bijtend alkali had waargenomen).

Bovengenoemd luchtresidu nu, waarin een kaars bleek uitgedoofd te worden, deed echter smeulend tondel nog eenigen tijd voortgloeien, terwijl phosphor bleek er in te kunnen branden. Het ten slotte, na behandeling met kalkwater, verkregen residu (thans als stikstof bekend) beschouwde hij als atmosferische lucht vereenigd of verzadigd met phlogiston; hij sprak daarom van „phlogisticated air”. In hetzelfde jaar, waarin deze dissertatie verscheen, deelde CAVENDISH aan PRIESTLEY zijn proeven mede over „mephitic air”, zooals men ook vaak bovenbedoeld luchtresidu noemde. Hij bereidde het gas door een zekere hoeveelheid lucht herhaalde malen over gloeiende houtskool te voeren en het overblijvende met bijtende kali te behandelen.

Reeds twee jaren later werd weder een belangrijke ontdekking op dit gebied bekend. PRIESTLEY verkreeg in 1774 door verhitting van

roode kwikasch (mercurius calcinatus), welke was bereid door kwik in lucht te verhitten, een nog onbekend gas, dat de verbranding veel beter bleek te onderhouden dan lucht en daarom door hem „dephlogisticated air” werd genoemd. Spoedig daarna bereidde hij het ook uit andere stoffen, bijv. menie, en vond hij, dat het een weinig zwaarder was dan lucht. Terwijl CAVENDISH vrijwel gelijktijdig met en onafhankelijk van RUTHERFORD de stikstof ontdekte, was het voor PRIESTLEY weggelegd de eër van de ontdekking der zuurstof — zooals de gedephlogisticeerde lucht later werd genoemd — te deelen met SCHEELE. Deze verkreeg in 1772 hetzelfde gas bij het destilleeren van salpeter met zwavelzuur. Op het einde der bewerking n.l. ving hij een bruin gas op, dat, na behandeling met kalkmelk, een kleurloos residu gaf, waarin een kaars met verblindend licht brandde. Ook langs tal van andere wegen verkreeg hij deze „vuurlucht”, zooals hij het gas noemde, bijv. door verhitten van bruinsteen met zwavelzuur of phosphorzuur en door verhitten van de stoffen, die wij thans magnesiumnitraat, kwiknitraat en zilvercarbonaat noemen. Evenals PRIESTLEY, diende hem bij de bereiding er van ook kwikasch. Zooals later uit zijn laboratoriaanteekeningen bleek, zijn al deze proeven vóór 1773 genomen.

Terwijl men aldus in Engeland en Zweden wedijverde in het ontdekken van hoogst belangrijke gassen — ook het chloor bijv. is door SCHEELE het eerst verkregen — komt aan een Franschman de eer toe, licht ontstoken te hebben in de duisternis, door de phlogistonhypothesen veroorzaakt.

LAVOISIER, die in 1772 reeds zijn belangstelling in de verbrandingsverschijnselen had getoond door experimenteel vast te stellen, dat de verbrandingsproducten van zwavel en van phosphor meer wegen dan deze stoffen zelve en die daarbij de juiste opmerking maakte — al was hij daarmee niet de eerste — dat blijkbaar iets uit de lucht werd opgenomen, ontmoette in 1774 PRIESTLEY, die hem in kennis stelde met zijn proeven over „gedephlogisticeerde” lucht. Hij herhaalde nu een deel van deze experimenten, maar voegde er quantitative aan toe. Zoo vond hij, dat, wanneer tin in een afgesloten hoeveelheid lucht werd verhit, het gewicht van de dichtgesmolten retort bij den overgang van het tin in een zoogenaamde kalk onveranderd bleef en dat de gewichtstoename van het tin gelijk was aan de gewichtsafname van de lucht. Met houtskool verhit, bleken verschillende metaalkalken, naast het metaal, een gas te geven: „air fixe”; ook kwikasch deed dit, welke stof, zooals boven reeds werd besproken, bij afzonderlijke verhitting kwik en gedephlogisticeerde

lucht gaf. Bij verbranding van phosphor in afgesloten lucht, bleek het luchtresidu, door hem „mouffette atmosphérique”, later „azote” genoemd,  $\frac{4}{6}$  in te nemen van het oorspronkelijke volume.

Uit deze en andere proeven besluit hij (1777), dat de metalen of andere verbrandende stoffen zich met het door PRIESTLEY ontdekte actieve bestanddeel der lucht, „air éminent pur”, verbinden. En uit het feit, dat de verbrandingsproducten van kool, zwavel en phosphor met water zure vloeistoffen geven, maakt hij de gevolgtrekking, dat genoemde „uiterst zuivere lucht” uit een „principe oxygine” ( $\alpha\zeta\nu\varsigma$  = zuur) en uit „matière de chaleur” bestaat, welke laatste geen gewicht heeft en bij het verbrandingsproces vrijkomt.

Ik zal niet stilstaan bij LAVOISIER's verdere onderzoekingen over verbranding; evenmin zal ik het wagen den strijd te schetsen over de phlogistontheorie, die jarenlang — ook na den dood van LAVOISIER — werd gevoerd en waarbij ook eenige Hollandsche chemici een rol speelden. Dit alleen zij opgemerkt, dat de heerschende meening aan het einde van de achttiende en het begin der negentiende eeuw deze was, dat de lucht een mengsel is van twee gassen, n.l. de zuurstof (oxygène) en de stikstof (nitrogène) en dat bij verbranding, hetzij deze langzaam of snel, met of zonder vuurverschijnselen verloopt, het de zuurstof is, die zich met de brandbare (oxydeerbare) stof verbindt, terwijl de stikstof overblijft.

Inmiddels was door LAVOISIER het begrip „element” nader gedefinieerd en waren tal van stoffen, o.a. de metalen en verder zwavel, phosphor, kool en een aantal andere niet-metalen, als zoodanig herkend. Voor de stoffen, gevormd bij het zich verbinden van de zuurstof met deze elementen, werd de naam „oxyde” gekozen, welke men dan ook in de door GUYTON DE MORVEAU, LAVOISIER, BERTHOLLET en FOURCROY opgestelde „Méthode de nomenclature chimique” (1787) aantreft en die tot nu toe behouden is gebleven.

Door LAVOISIER was uit een aantal proeven het besluit getrokken, dat de elementen zich slechts in bepaalde gewichtsverhoudingen met elkaar kunnen verbinden en algemeen schijnt deze opvatting te zijn gedeeld, totdat BERTHOLLET in 1803 in zijn „Statique Chimique” o.a. voor de oxyden veranderlijke verhoudingen veronderstelde en wel afhankelijk van de omstandigheden, waaronder de oxydatie plaats vindt. Daartegen kwam PROUST op. Deze trachtte de verkregen oxydatieproducten te zuiveren, d.w.z. stoffen met constante samenstelling er uit af te scheiden, terwijl hij tevens op het verschil tusschen een mengsel en een verbinding wees.

In den' strijd, die nu ontbrandde en die een achttal jaren duurde hebben begrijpelijkerwijs de zoo moeilijke begrippen „mengsel” en „verbinding” een groote rol gespeeld. Hoewel BERTHOLLET al spoedig, bijv. bij de oxydatie van de metalen, niet meer alle verhoudingen tusschen metaal en zuurstof mogelijk achtte — bij lood zouden er volgens hem vier bestaan — verdedigde hij nog in 1809 het bestaan van verbindingen met veranderlijke samenstelling. Intusschen waren echter onderzoekingen van RICHTER, GAY LUSSAC en BERZELIUS bekend geworden en was DALTON's atoomtheorie meer op den voorgrond gekomen. Deze gaven aan BERTHOLLET's opvattingen den genadeslag en het heeft bijna een eeuw geduurd, voordat men deze meer recht heeft doen wedervaren. Hierop kan ik echter nu niet nader ingaan. Eerder zou ik DALTON's atoomtheorie en zijn wet van de multiple proportiën, de volumenwet van GAY LUSSAC, de beschouwingen van AVOGADRO over „molécules intégrantes” en „molécules élémentaires” (welke wij nu moleculen en atomen noemen) en de naar hem genoemde bekende hypothese ter sprake moeten brengen, alles natuurlijk in verband met oxydatieprocessen. Ook daarvan moet ik echter afzien, evenals van een beschrijving van de wijzen, waarop zich de formules hebben ontwikkeld voor de stoffen, die men „verbindingen” noemt — in casu de oxydatieproducten — en de wijzen, waarop de vergelijkingen zijn ontstaan, die de reacties — hier de oxydatieprocessen — voorstellen.

Beschouwen wij echter zoo'n reactievergelijking wat nader, bijv.  $P_4 + 5 O_2 = 2 P_2O_5$  of  $P_4O_{10}$ . Deze heet weer te geven, hetgeen plaats vindt, wanneer phosphor tot ontbranding wordt gebracht en bij voldoende toevoer van lucht geheel verbrandt. Veel meer dan eenige quantitative gegevens duidt zij echter niet aan. Zoo kan men er uit lezen, dat 1 molecuul phosphor (bijv. als damp) zich verbindt met 5 moleculen zuurstof tot 2 moleculen phosphor-pentoxyde resp. 1 molecuul  $P_4O_{10}$ , of, indien men liever grammen wil gebruiken, dat 1 gram phosphor zich verbindt met 1.3 gr. zuurstof tot 2.3 gr. phosphorpentoxyde.

Wordt de oxydatie van phosphor onder andere omstandigheden uitgevoerd, dan wordt phosphortrioxye verkregen en kan men als vergelijking voor deze oxydevorming opstellen:  $P_4 + 3 O_2 = 2 P_2O_3$  of  $P_4O_6$ .

Een nauwkeurig inzicht in hetgeen plaats vindt geven deze en dergelijke vergelijkingen echter niet, zooals uit het volgende zal blijken:

Gaan wij n.l. in het kort na, hetgeen verder op het gebied der

phosphoroxydatie is waargenomen, dan kan allereerst worden opgemerkt, dat het phosphortrioxyde weer gemakkelijk in tegenwoordigheid van lucht overgaat in phosphorpentoxyde. Het is dus niet gewaagd te veronderstellen, dat zich bij de verbranding van phosphor eerst phosphortrioxyde vormt en daarna pentoxyde.

Is nu het trioxyde het zich allereerst vormende oxyde?

Volgens onderzoekingen van REINITZER en GOLDSCHMIDT (1880) zou bij langzame oxydatie van phosphor in lucht als eerste oxyde  $P_4O$  ontstaan. Aan REINITZER bleek echter reeds spoedig (1881), dat deze stof naast andere ontstond bij de ontleding van eerstgevormd waterhoudend phosphortrioxyde. Betreffende  $P_2O$  als eerste oxydatieproduct, waarover BESSON in 1897 een mededeeling deed, zijn noch bevestigende noch bestrijdende proeven van anderen bekend geworden, wanneer wij n.l. het niet ter zake dienende onderzoek van MICHAELIS en PITSCH uitzonderen.

Maar afgezien van het vermoedelijk plaats vinden van meer dan twee opeenvolgende reacties — hetwelk tot een nader onderzoek uitnodigt — is de phosphoroxydatie nog om andere redenen ingewikkelder dan men uit de zooeven genoemde vergelijkingen zou afleiden. In de eerste plaats wijs ik op de reeds meer dan een halve eeuw geleden door SCHÖNBEIN waargenomen vorming van ozon, die volgens RUSSELL (1903) slechts plaats vindt bij aanwezigheid van waterdamp.

Daar de voor de ozonvorming noodige energiehoeveelheid geleverd moet worden door het phosphoroxydatieproces, zijn beide reacties volgens OSTWALD (1900) gekoppeld en neemt hij de primaire vorming aan van een zuurstofrijk oxyde, dat dadelijk na zijn vorming uiteenvalt in een lager oxyde en in ozon.

Maar ozon is ook weer niet het eenige bijproduct. Volgens de waarnemingen toch van SCHÖNBEIN, LEEDS, BERTHELOT, RUSSELL en anderen ontstaan ook waterstofperoxyde, ammoniumnitriet en ammoniumnitraat.

Merkwaardig is ook, dat, in tegenwoordigheid van zich oxydeerende phosphor, verscheidene stoffen tevens geoxydeerd worden, die anders praktisch onveranderd zouden blijven.

Terwijl men dit bij eenige dier stoffen ongedwongen zou kunnen beschouwen als een oxydatie, plaats vindend door eerstgevormd ozon, gaat deze verklaring niet op bij de door LEEDS (1883) en door BAUMANN (1884) waargenomen oxydatie van kooloxyde, dat in aanraking is gebracht met phosphor en vochtige lucht, daar ozon kooloxyde niet oxydeert.



Dit actieveeren van de zuurstof, zooals SCHÖNBEIN het noemde, is kwalitatief door dezen en anderen bij een groot aantal oxydatieprocessen waargenomen, te veel om hier op te noemen.

De quantitative waarnemingen zijn echter beter te overzien. Een ruwe poging van SCHÖNBEIN, om de hoeveelheid zuurstof, geactiveerd door een bepaalde hoeveelheid phosphor, te bepalen (1851) werd 13 jaren later gevolgd door een veel nauwkeuriger onderzoek met loodamalgam, hetwelk als resultaat gaf, dat per 1 atoom lood ten naastenbij 1 molecuul waterstofperoxyde wordt gevormd.

De tamelijk geslaagde proeven van TRAUBE (1893) met zinkamalgam en een onderzoek van BODLÄNDER met goud sluiten zich daarbij aan.

Het waren echter VAN 'T HOFF's waarnemingen bij phosphor (1895) en de daaraan vastgeknoopte beschouwingen, die den stoot gaven tot een aantal onderzoekingen, welke een resultaat opleverden, dat in verband met het bovengenoemde kon worden verwacht. Zoo vond een zijner leerlingen (1896 en 1897) dat triaethylphosphine, benzaldehyde, propionaldehyde en natriumsulfiet evenveel zuurstof actieveeren als zij zelf bij hun oxydatie opnemen. Deze uitkomst werd door MANCHOT (1900) bevestigd bij eenige phenolen en hydrazolichamen en later, in samenwerking met anderen, bij indigowit, chromoverbindingen en eenige andere stoffen. Ook ENGLER en eenige zijner leerlingen verkregen hetzelfde resultaat bij terpentijnolie, hexyleen en dimethylfulveen, terwijl eveneens BAMBERGER en BILTZ waarnemingen verrichtten, die tot daarmede overeenstemmende uitkomsten voerden.

Alvorens over te gaan tot hetgeen ter verklaring van de hier genoemde feiten van verschillende zijden is opgemerkt, wil ik — hoewel daarmede even buiten mijn onderwerp gerakende — een tweetal vragen beantwoorden, die men zou kunnen stellen:

1°. Is de bovenvermelde activeering een verschijnsel, dat alleen bij oxydatie door vrije zuurstof gevonden of te wachten is?

Daarop luidt het antwoord, dat reeds verscheidene overeenkomstige waarnemingen zijn gedaan met oxydatiemiddelen als chroomzuur, broomzuur, en overmangaanzuur, hoewel daarbij niet zoo'n eenvoudige uitkomst is verkregen als bij de zuurstofactiveering. Men zij hiervoor herinnerd aan de uitvoerige onderzoekingen van LUTHER en SCHILLOW (1903) over gekoppelde reacties en hun „systematiek en theorie” van deze. Als voorbeeld uit de praktijk wil ik daarbij noemen het etsen van indigo door chroomzuur in tegenwoordigheid van oxaalzuur.

2°. Is het verschijnsel beperkt tot het element zuurstof?

Ook dit is, naar ik meen, niet het geval. Bij het element chloor zijn n.l. voldoende aanduidingen voorhanden, om ook daar een analoog verschijnsel te verwachten. En zoo ligt het voor de hand het volgende geval quantitatief te bestudeeren: Gegeven een stof, waarop onder de gekozen omstandigheden chloor niet merkbaar of zwak inwerkt en een andere, die met chloor vrij snel reageert; te onderzoeken, hetgeen plaats vindt, indien een mengsel van beide stoffen met chloor wordt behandeld.

Maar genoeg hierover op dit oogenblik. Liever terugkeerend tot mijn eigenlijke onderwerp, wil ik trachten U een beknopt overzicht te geven van de pogingen, welke gedaan zijn om de zuurstofactieveering en haar eenvoudig quantitatief resultaat te verklaren.

Reeds SCHÖNBEIN waagde zich daaraan. Volgens zijn meening waren phosphor, metalen, enz. in staat de zuurstof door „aanraking” te „polariseeren”. d.w.z. de neutrale zuurstof in gelijke hoeveelheden  $\overset{+}{O}$  en  $\overset{-}{O}$  om te zetten, waarbij hij echter geen splitsing van het zuurstofmolecuul in twee atomen bedoelt, want dat het zuurstofmolecuul uit twee atomen samengesteld zou zijn nam hij niet aan. De positief-actieve zuurstof zou zich dan met water verbinden tot waterstofperoxyde, terwijl de negatieve deels als zoodanig zou blijven bestaan (d.i. volgens hem als ozon), doch grotendeels de phosphor, metalen, enz. zou oxydeeren.

Omstreeks dienzelfden tijd sprak CLAUSIUS (1858, 1864) als zijne meening uit, dat wanneer phosphor zich oxydeert, een aantal van de met haar in aanraking komende zuurstofmoleculen in atomen worden gesplitst en dat het daarbij kan gebeuren, dat de phosphor zich niet met beide verbindt, doch het eene atoom door de warmtebeweging uit haar werkingssfeer wordt verwijderd en dan afzonderlijk blijft bestaan. Daar volgens hem de beide atomen van het zuurstofmolecuul zich in tegengesteld electricchen toestand bevinden, zou het ook begrijpelijk zijn, dat de phosphor, of in 't algemeen de zich oxydeerende stof, de voorkeur geeft aan het eene atoom boven het andere. In verband met het feit, dat een bepaalde hoeveelheid zuurstof zich echter geheel met een zich oxydeerende stof kan verbinden, neemt hij aan, dat een zuurstofatoom van den eenen electricchen toestand in den anderen kan overgaan. Trouwens SCHÖNBEIN veronderstelde reeds, dat positief-actieve zuurstof kon overgaan in negatief-actieve en omgekeerd.

Na hen werden van verschillende zijden, o.a. door HOPPE-SEYLER en BAUMANN, opvattingen gepubliceerd, die zich hierbij aansloten. Zij kwamen alle in hoofdzaak neer op het splitsen van zuurstofmoleculen en het allereerst binden van een der twee atomen aan de zich oxydeerende stof. Op rekening van het andere atoom kwam dan de ozonvorming en de andere verschijnselen der zuurstofactieveering (ontkleuring van aanwezige indigo enz.).

ROBERT VON HELMHOLTZ en RICHARZ (1890) leidden uit hun proeven, over de werking van zich oxydeerende stoffen op den stoomstraal, af, dat deze werking wordt veroorzaakt door zuurstofmoleculen, waarin de atomen niet door beide valenties zijn verbonden of wel door vrije zuurstofatomen, terwijl ELSTER en GEITEL (1890, 1903) uit hun waarnemingen betreffende het beter electrisch geleidend worden van lucht bij aanwezigheid van zich oxydeerende phosphor, besluiten tot een toenemen van een reeds bestaande ionisatie der zuurstof.

Ook VAN 'T HOFF's meening (1895) is het, dat reeds vooraf een zeker klein bedrag der zuurstof gesplitst is. Heeft men nu te doen, zegt hij, met tegengesteld geladen splitsingsstukken, dan is het begrijpelijk, dat de oxydabele stof aan een daarvan de voorkeur geeft, terwijl de rest aan de zuurstof een electrische lading verleent, die vervolgens door een secundaire reactie, bijv. ozonvorming, indigo-ontkleuring enz., wordt vereffend. Uit zijn proeven trok hij verder het besluit, dat bij de phosphoroxydatie in tegenwoordigheid van indigo-oplossing iets ontstaat, dat die oxydatie belemmert. Telkens moest de kolf, waarin de indigo-oplossing en phosphor aanwezig waren, krachtig worden geschud, wilde daarna de aanwezige lucht in staat zijn de oxydatie voort te zetten, hetgeen kenbaar was aan het optreden van een vlamverschijnsel. Hij merkte daarbij op, voorloopig geneigd te zijn deze vertraging te moeten toeschrijven aan een electrische lading, respectievelijk aan een overmaat van positieve of negatieve zuurstofionen.

Terloops zij nog vermeld, dat SCHENCK eenige jaren geleden (1904) bij de phosphoroxydatie het optreden van een evenwicht veronderstelde tusschen ozon eenerzijds en zuurstof, positieve zuurstofionen en negatieve electronen anderzijds en daaruit een verklaring meende te mogen afleiden voor het optreden van de oxydatiedrukgrans, waarover dadelijk nog nader sprake zal zijn. Zijn redeneering is echter gebleken onjuist te zijn.

Verder zijn door SCHENCK en zijn medewerkers (1904) proeven verricht, waaruit zij de gevolgtrekking maken, dat de grootere elec-

trische geleidbaarheid, die de lucht door zich oxydeerende phosphor verkrijgt, op rekening moet worden gesteld voor gevormd phosphortrioxyde. Onafhankelijk van hem komt G. C. SCHMIDT (1906) door andere proeven tot een soortgelijk resultaat. Deze schrijft de geleidbaarheid in hoofdzaak toe aan in de lucht gesuspendeerde goedgeleidende zuren, die zich bij de phosphoroxydatie hebben gevormd en slechts in zeer geringe mate aan ionisatie. Het wil mij echter voorkomen — vooral in verband met hetgeen door BLOCH, ELSTER en GEITEL, HARMS en THOMSON is gevonden en opgemerkt — dat het laatste woord in deze kwestie nog niet is gesproken.

Met het oog op de overzichtelijkheid heb ik de verschillende opvattingen, die met een zekere splitsing van zuurstofmoleculen in verband staan, bij elkaar vermeld.

Daartegenover kan nu een andere richting worden genoemd, waarbij de aanhangers dit gemeen hebben, dat zij bijna uitsluitend de werking van geheele zuurstofmoleculen voorstaan.

MORITZ. TRAUBE (1882, 1893) onderstelt slechts dan een splitsing van de zuurstof, wanneer een zeer hoge temperatuur optreedt en neemt overigens aan, dat in de meeste gevallen een molecuul zuurstof en een molecuul water tegelijk in werking treden, waarbij uit de waterstof van het water en uit het zuurstofmolecuul een molecuul waterstofperoxyde zou ontstaan. Volgens deze opvatting, die dan tevens zou verklaren, waarom oxydatie slechts mogelijk is in tegenwoordigheid van water, ligt dus aan de verschijnselen der zuurstofactieveering het primair optreden van waterstofperoxyde ten grondslag. Zij steunt op de boven vermelde waarnemingen van SCHÖNBEIN, betreffende de oxydatie van loodamalgam in tegenwoordigheid van verdund zwavelzuur en op zijn eigen proeven met zinkamalgam.

ENGLER, die met zijn medewerkers talrijke onderzoekingen verrichtte op het gebied der zuurstofactieveering, heeft een theorie opgesteld (1896) en uitvoerig uitgewerkt (1904), waarbij op den voorgrond wordt gesteld, dat bij alle oxydatieprocessen steeds eerst een geheel zuurstofmolecuul wordt opgenomen. Wat daarna geschiedt, kan echter zeer verschillend zijn. De helft van het opgenomen zuurstofmolecuul kan worden afgegeven aan een andere aanwezige stof (acceptor) of wel aan een tweede molecuul van de zich oxydeerende stof zelf. Zelfs kan alle opgenomen zuurstof weer worden afgegeven. In de tweede plaats kan uit het gevormde moloxyde (zoals ENGLER het noemt en dat vaak overeenstemt met wat men gewoonlijk onder een

peroxyde verstaat) door inwerking van water een secundair peroxyde ontstaan.

Dan ook kan het peroxyde een polymerisatie of een moleculaire omzetting ondergaan en eindelijk kan het ook uiteen vallen, onder vorming van zuurstof of ozon of beide.

Deze theorie, welke hier slechts zeer beknopt is geschetst, heeft veel aantrekkelijks en stelt ons ook in staat, de verschillende waarnemingen op dit gebied systematisch in te deelen. Zij steunt echter op de hypothese, dat steeds primair een moloxyde (d.i. dus meestal een peroxyde) wordt gevormd. Terwijl nu bij de meeste gevallen van zuurstofactieveering een peroxyde, al is 't vaak ook in geringe hoeveelheid, is waargenomen, is slechts in enkele gevallen de zekerheid of waarschijnlijkheid verkregen van de primaire vorming er van.

Bij eenige metalen (o.a. rubidium en natrium) en bij eenig koolwaterstoffen (pineen, hexyleen, gesubstitueerde fulvenen e.a.) wordt onder bepaalde omstandigheden als hoofd-oxydatieproduct, of ten minste in vrij groote hoeveelheid, een peroxyde verkregen. Maar deze voorbeelden zijn weinig talrijk in vergelijking met die, waarbij slechts geringe hoeveelheden peroxyde werden aangetroffen. Dat benzaldehyde bijv. — zooals wel wordt aangenomen — bij oxydatie eerst zou overgaan in benzoylhydroperoxyde, hetwelk langs anderen weg door BAEYER en VILIGER (1900) werd verkregen, moet sterk worden betwijfeld, ook al gaat deze stof, gemengd met een aequivalente hoeveelheid benzaldehyde, over in benzoëzuur en onkleurt zij een indigo oplossing. ENGLER en WEISSBERG (1904) vonden n.l. verschil tusschen een oplossing van genoemd peroxyde in benzaldehyde en een door oxydatie even actief gemaakt benzaldehyde, terwijl BACH (1897) en later HABER en BRAN (1900) waarnamen, dat zich oxydeerend benzaldehyde duidelijk de titaanzuurreactie op peroxyde vertoont, hetgeen benzoylhydroperoxyde niet doet. Laatstgenoemden besluiten nu uit deze en andere proeven, dat benzaldehyde bij oxydatie in tegenwoordigheid van water rechtstreeks benzoëzuur geeft en daarnaast waterstofperoxyde. ENGLER daarentegen neemt, zich houdende aan zijn theorie, primaire vorming aan van een ander peroxyde en veronderstelt, dat dit zich door atoomverschuiving omzet tot het benzoylwaterstofperoxyde, waardoor hij dus onnoodig de eene hypothese op de andere stapelt.

Een ander voorbeeld. Bij de oxydatie van triaethylphosphine, waar onder gunstige omstandigheden per molecuul vrij wel een geheel molecuul zuurstof wordt opgenomen, treft men slechts spoorsgewijs een peroxyde aan, daarentegen verkrijgt men in hoofdzaak een of

twee esters. ENGLER en zijn medewerkers nemen nu wel aan, dat zich primair een peroxyde vormt en de esters secundaire producten zijn; het bewijs daarvoor is echter nog niet geleverd.

Ten slotte het natriumsulfiet. Daar zou men de vorming van een peroxyde  $\text{Na}_2\text{SO}_5$  moeten aannemen, waarvoor echter thans experimenteel ook zelfs de waarschijnlijkheid niet is aangetoond.

Overziet men deze en dergelijke gevallen, dan kan men zeggen, dat wel bij het meerendeel der oxydatie-processen peroxydevorming (hoevel dikwijls spoorsgewijs) is waargenomen, maar op het oogenblik nog niet is aangetoond, dat deze peroxyden de het-eerst-gevormde oxydatieproducten der oxydabele stoffen zijn.

Naast de verklaring van het verschijnsel, dat de zich oxydeerende stof evenveel zuurstof activeert als zij zelf opneemt, is er nog veel, dat nadere bestudeering en inzicht eischt.

Het lichtverschijnsel, dat bij de oxydatie van vele stoffen is waargenomen en dat wellicht die van alle vergezelt, is slechts in eenige gevallen nader bestudeerd en wel vooral bij de phosphor, die haar naam er aan ontleent. Er zijn talrijke proeven verricht, alvorens algemeen werd aangenomen, dat het licht- en het oxydatieverschijnsel met elkaar verbonden zijn. Verdwijnt het lichten, bijv. door toevoeging van kleine hoeveelheden van bepaalde gassen of dampen, dan blijkt ook het oxydatieproces niet meer of niet merkbaar plaats te vinden.

Dat het lichten vermoedelijk alleen of in hoofdzaak plaats vindt bij het geoxydeerd worden van eerstgevormd phosphortrioxyde (volgens JUNGFLAISCH, 1905, en SCHARFF, 1908) brengt hierin geen verandering.

Nadat door KNOBLAUCH was waargenomen, dat van phosphor een fotografische werking uitgaat, die ondoorschijnende stoffen doordringt, werd onafhankelijk hiervan van andere zijde een werking waargenomen, gaande door zwart papier en zeer dun goud- of zilverblad heen. Werd het lichten, en dus ook de oxydatie, verhinderd door terpentijn- of aetherdamp, dan bleef de fotografische plaat „onbelicht”. TRAUTZ, die niet lang daarna het o.a. bij eenige langzame oxydatie-processen uitgestraalde licht onderzocht, nam in meer dan een geval een doordringen van zwart papier waar. Het bleek echter noodig, de fotografische plaat langen tijd aan de straling bloot te stellen.

De vraag rijst, of de electriche geleidbaarheid der lucht bij de phosphoroxydatie niet, ten minste voor een deel, aan een ionisatie door deze straling mag worden toegeschreven. Opgemerkt zij hierbij nog, dat het uitzenden van ultraviolette stralen niet kon worden geconstateerd.

Zooeven werd gesproken over een doen ophouden van het lichten van phosphor door zekere hoeveelheden van sommige gassen en dampen, een vertragende werking, waarvoor men — ten minste wat het meerendeel betreft — nog geen verklaring heeft kunnen vinden. Misschien nog geheimzinniger echter is de invloed van den druk.

Het is weer bij phosphor geweest, dat het eerst een oxydatiedruk-grens is waargenomen. JOUBERT (1874), aan wien wij de eerste meer nauwkeurige waarnemingen te danken hebben, vond ook een aanduiding van zoo'n drukgrens bij zwavel en arseen.

EWAN's waarnemingen (1895) maken haar zeer waarschijnlijk voor acetaldehyde, terwijl zeer onlangs SCHARFF (1908) drukgrenzen bij phosphortrioxijde en bij een zwavelphosphor ( $P_4S_3$ ) bepaalde.

De temperatuur, de vochtigheidstoestand van de lucht of de zuurstof en de aanwezigheid van vreemde gassen of dampen oefenen er invloed op uit. Veel verder dan het constateeren van deze feiten is men echter nog niet gekomen. Ook hier is een nader onderzoek zeer wenschelijk, vooral bij een gasvormige stof, zooals acetaldehyde. Daar toch kan men niet de vorming van een beschermend oxydhuidje veronderstellen, zooals men — ik zou haast zeggen onnadenkend — wel bij de phosphor heeft gedaan.

U zoudt mij kunnen opmerken, dat ik langzamerhand naast de ontwikkeling der denkbeelden ook eenige problemen, die op een nader onderzoek wachten, heb ter sprake gebracht.

Maar ben ik daarmee wel buiten mijn onderwerp gegaan? Is het bestudeeren van deze en andere vraagstukken op het gebied der oxydatieverschijnselen niet juist aangewezen, om de verschillende denkbeelden te toetsen?

Dat wij daarbij voorloopig het proefondervindelijke op den voorgrond moeten stellen, zult U, na het medegedeelde, wel met mij eens zijn.

Zoo is een nader experimenteel onderzoek gewenscht betreffende de oxydatiesnelheid van een of meer gasvormige stoffen en haar afhankelijkheid van den zuurstofdruk (in verband met de onderzoekingen van EWAN en RUSSELL, die, evenals menige andere, niet door mij werden genoemd). Ook over de versnellende of vertragende werking van kleine hoeveelheden van tal van stoffen op oxydatieprocessen zijn weinig quantitative gegevens beschikbaar. En wanneer ik U hierbij even noem den grooten invloed van uiterst geringe hoeveelheden water, doe ik dat slechts, om U er aan te herinneren, dat toch eigenlijk daarvan nog geen verklaring gegeven is, die algemeen voldoet.

Bij de versnellende werkingen mag ik ook niet vergeten te noemen den invloed van het licht. Geldt het hier een werking op de zuurstof of, volgens BREDIG, op de zich oxydeerende stof of op beide? Ook dit is thans beter aan de orde te stellen, daar men nu in het kwarts een voortreffelijk materiaal heeft, dat toelaat de werking van de ozonvormende ultraviolette stralen nader te bestudeeren.

Wat een nader onderzoek van de werking van radiumstralen en radiumemanatie op oxydatieprocessen, waarover reeds eenige waarnemingen werden verricht, zal opleveren, ligt vrijwel in het duister. De beweerde ozonvorming door de emanatie staat niet vast; van de  $\beta$ -stralen mag men ozonvorming verwachten, daar de verwante kathodestrallen, volgens het onderzoek van LENARD, ozon in de lucht doen optreden. Maar dit gebied, waarbij men ook de kathodestrallen en kanaalstralen moet rekenen — van welke reeds bekend is, dat zij in tegenwoordigheid van zuurstof oxydatie doen optreden — is juist aantrekkelijk, omdat het nog bijna onontgonnen is.

In het voorgaande kwamen in hoofdzaak ter sprake oxydatiever- schijnselen bij gewone of weinig verhoogde temperatuur. Men meene nu niet, dat ik, hetgeen bij hooge temperatuur plaats vindt, minder belangrijk acht. Maar in verband met de behandelde kwesties was er te weinig aanleiding, om bijv. verbrandingen onder vuurverschijnselen te bespreken, al had ik ook de electricische geleidbaarheid van vlammen- gassen en hun werking op den stoomstraal ter sprake kunnen brengen.

Een belangrijk punt wil ik echter hier nog noemen, n.l. het even- wicht, dat men bij hooge temperaturen kan doen optreden tusschen metalen en alliages, hun oxydatieproducten en zuurstof.

De phasenregel, die in handen van BAKHUIS ROOZEBOOM en SCHREI- NEMAKERS en van hun leerlingen en volgelingen, zoo'n rijken oogst heeft opgeleverd, toonde reeds in eenige gevallen, voornamelijk door HEYN bestudeerd, van hoeveel nut haar toepassing op dit gebied is. Ook hier zijn van een nader onderzoek belangrijke resultaten te verwachten.

Dames en Heeren! Hetgeen ik de eer had U hier voor te dragen, omvat een zoo groot gebied, dat een eenigszins diepgaande behan- deling in den beschikbaren tijd uitgesloten was. Noodzakelijkerwijs moest ik onvolledig en oppervlakkig zijn. Maar ik hoop bij U den indruk te hebben gevestigd, dat het terrein, hoewel reeds in vele richtingen ontgonnen, nog veel arbeid zal eischen, alvorens de schatten, die het bevat, in het volle licht zullen zijn gekomen.

*Ik heb gezegd.*



Literatuuroopgaaf. <sup>1)</sup>*Inleiding:*

- W. RAMSAY, The Gases of the Atmosphere; the History of their Discovery, 1896.
- M. M. PATTISON MUIR, A History of Chemical Theories and Laws, 1907.
- A. LADENBURG, Vorträge über die Entwicklungsgeschichte der Chemie von Lavoisier bis zur Gegenwart, 1907.
- A. ROBERTSON, Boyle en Boerhaave beschouwd als scheikundigen; dissertatie (zonder jaartal).

*Phorphoroxydatie:*

- Oude waarnemingen, zie o.a. DAMMER, Handb. der anorg. Chem. II, 1, 115 (1894) en ABEGG, Handb. d. anorg. Chem. III, 3, 419 (1907).
- SALZER, Lieb. Ann. **187**, 322 (1877).
- REINITZER, Ber. deutsch. chem. Ges. **14**, 1884 (1881).
- THORPE en TUTTON, Journ. Chem. Soc. Trans. **57**, 545 (1890); **59**, 1019 (1891).
- BESSON, Compt. rend. 13 Dec. 1897.
- OSTWALD, Zeitschr. f. phys. Chem. **34**, 248 (1900).
- RUSSELL, Journ. Chem. Soc. Trans. **84**, 1263 (1903).
- E. JUNGFLEISCH, Compt. rend. **140**, 444 (1905); **145**, 325 (1907).
- JORISSEN, Chem. News 1905, No. 2385.

*Zuurstofactieveering:*

- SCHÖNBEIN, zie E. HAGENBACH, Christian Friedrich Schönbein, 1868; G. W. A. KAHLBAUM und E. SCHAER, Christian Friedrich Schönbein, 1799—1868, Monographien aus der Geschichte der Chemie, VI. Heft, II. Teil, 1901; C. ENGLER und J. WEISSBERG, Kritische Studien über die Vorgänge der Autoxydation, 1904. Voor SCHÖNBEIN's quantitative proeven: Journ. f. prakt. Chem. **53**, 503 (1851), **55**, 11 (1851), **93**, 25 (1864); zie ook JORISSEN, Zeitschr. f. phys. Chem. **22**, 34, noot 8, (1897).
- M. TRAUBE, Ber. deutsch. chem. Ges. **15**, 671 (1882), **18**, 1881, 1894 (1885); voor zijn quant. proeven: **26**, 1471 (1893).
- LEEDS, Chem. News **48**, 25.

<sup>1)</sup> Ten einde de opname van deze openbare les in dit Weekblad meer „verantwoord” te doen zijn, wordt een literatuuroopgaaf er aan toegevoegd, die niet volledig is, wat de vermelde namen en vindplaatsen betreft. In de hier verzamelde boeken en verhandelingen zijn echter de verdere literatuur-opgaven te vinden.

- E. BAUMANN, Ber. deutsch. chem. Ges. **16**, 2146 (1883), **17**, 283 (1884).  
 VAN 'T HOFF, Zeitschr. f. phys. Chem. **16**, 411 (1895), Verh. Naturf. Vers. z. Frankfurt a. M. 1896, II, 107.  
 BODLÄNDER, Zeitschr. f. angew. Chem. 1 Oct. 1896; Ueber langsame Verbrennung, 1899.  
 ENGLER en zijn medewerkers: Verh. Naturw. Ver. Karlsruhe 20 Nov. 1896, Ber. deutsch. chem. Ges. **29**, 1929 (1896), **30**, 1669 (1897), **31**, 3046, 3055 (1898), **33**, 1090, 1097 (1900), **34**, 2934 (1901), **36**, 2642 (1903), **37**, 49 (1904) en vooral: Kritische Studien über die Vorgänge der Autoxydation (1904).  
 MANCHOT en zijn medewerkers: Ueber freiwillige Oxydation, 1900; Ber. deutsch. chem. Ges. **33**, 1742 (1900); Lieb. Ann. 1900, Hefte 1 en 2; *ibid.* **325**, 125 (1903).  
 HABER, Zeitschr. f. phys. Chem. **34**, 513 (1900), **35**, 81 (1900), Zeitschr. f. Elektrochem. 1901, No. 31, Phys. Zeitschr. **1**, 419 (1900), **2**, 130 (1901).  
 BAMBERGER, Ber. deutsch. chem. Ges. **33**, 113 (1900).  
 BILTZ, *ibid.* **33**, 2295 (1900).  
 BAEYER und VILLIGER, *ibid.* **33**, 1569 (1900).  
 JORISSEN, Ber. deutsch. chem. Ges. **29**, 1707 (1896), **30**, 1951 (1897), Zeitschr. f. phys. Chem. **22**, **34**, 54 (1897), **23**, 667 (1897), Maandbl. v. Natuurw. 1898, No. 7, Chem. Weekblad I, No. 25, en No. 53—55 (1904); JORISSEN en RINGER, Journ. f. prakt. Chem. N. F. **72**, 173 (1905).  
 Voor bovengenoemde en andere onderzoekingen zie verder — behalve vooral ENGLER en WEISSBERG's reeds genoemd boek — het aanvullingsdeel van DAMMER's Handbuch (Die Fortschritte der anorganischen Chemie 1892—1902), IV, 117—122 (1903); MELLOR, Chemical Statics and Dynamics, 301—333 (1904); E. BAUR, Zeitschr. f. angew. Chem. 1902, Heft 3.

*Gekoppelde reacties:*

- SCHILOW, Zeitschr. f. phys. Chem. **42**, 641 (1903), LUTHER und SCHILOW, *ibid.* **46**, 777 (1903). Over de werking van oxaalzuur bij het etsen van indigo: JORISSEN en REICHER, Chem. Ztg. **26**, No. 99 (1902), Zeitschr. f. Farben- und Textil-Chemie **2**, Hefte 8 und 22 (1903); JORISSEN en RINGER, Chem. Weekblad 1908, No. 16.

*Lichtverschijnsel bij oxydatieprocessen:*

- JOUBERT, Thèses, Paris 1874 (waarin ook de vroegere waarnemingen worden genoemd).

RADZISZEWSKI, Ber. deutsch. chem. Ges. **10**, 70, 321 (1877), Lieb. Ann. **203**, 305 (1880).

PERKIN, Journ. Chem. Soc. Trans. **41**, 363 (1882).

SCHENCK, Sitz. Ber. Akad. Wissensch. Berlin, 7 Jan. 1904; [JORISSEN, Chem. News 1905, No. 2385].

CENTNERSZWER, Zeitschr. f. phys. Chem. **26**, 21 (1898).

TRAUTZ, Zeitschr. f. Elektrochem. **10**, 593 (1904).

SCHARFF, Zeitschr. f. phys. Chem. **62**, 179 (1908).

JORISSEN, Chem. Weekblad I, 337, 810 (1904).

*: Electriscbe geleidbaarheid der lucht, waarin oxydatieprocessen plaats vinden:*

ELSTER en GEITEL, Wied. Ann. **39**, 322, 331 (1890), Phys. Zeitschr. **4**, 457 (1903).

BARUS, Smithsonian Contrib. to Knowledge 1901.

J. J. THOMSON, Conduction of Electricity through Gases, 1903, 325.

HARMS, Jahrb. d. Radioaktivität und Elektronik **1**, 291 (1904).

G. C. SCHMIDT, Ber. deutsch. phys. Ges. **4**, 640 (1906).

JORISSEN en RINGER, Ber. deutsch. chem. Ges. **39**, 2090 (1906).

*Condensatie van waterdamp bij oxydatieprocessen:*

R. VON HELMHOLTZ, Wied. Ann. **32**, 1 (1887); R. VON HELMHOLTZ en RICHARZ, *ibid.* **40**, 192 (1890).

BARUS, Smithsonian Contrib. to Knowledge, 1901.

JORISSEN, Chem. Weekblad I, No. 25 (1904).

*Oxydatie-drukgrèns:*

JOUBERT, Thèses, 1874.

EWAN, Zeitschr. f. phys. Chem. **16**, 315 (1895).

CENTNERSZWER, *ibid.* **26**, 20, 44 (1898).

RUSSELL, Journ. Chem. Soc. Trans. **84**, 1263 (1903).

JORISSEN en RINGER, Chem. News, Sept. 29, 1905.

*Versnellende en vertragende werkingen:*

JORISSEN en REICHER, Zeitschr. f. phys. Chem. **31**, 142 (1899) en Handél. zevende Vlaamsch Natuur- en Geneesk. congres, 1903; JORISSEN, Chem. Weekblad 1904, No. 53-55 en vooral de literatuuropgaven in deze mededeelingen.

LOEB, The Dynamics of Living Matter, 1906.

*Versnellende werking van het licht:*

JORISSEN en RINGER, Chem. Weekblad 1905, No. 2 en vooral het literatuuroverzicht aldaar.

*Werking van radiumstralen en radiumemanatie:*

JORISSEN en RINGER, Arch. néerl. (2) 12, 157 (1907).

JORISSEN, Chem. Weekblad 1907, No. 52 en vooral de literatuur-opgaven aldaar.

*Werking van kathode- en kanaalstralen:*

WARBURG, Wied. Ann. 52, 727 (1895).

G. C. SCHMIDT, Ann. d. Phys. (4) 7, 321, 9, 703 (1902).

*Metalen en zuurstof bij hooge temperatuur:*

HEYN, Zeitschr. f. anorg. Chem. 39, 1 (1904).

HEYN und BAUER, *ibid.* 45, 52 (1905).

LEWIS, Zeitschr. f. phys. Chem. 55, 449 (1906).

JORDIS und ROSENHAUPT, Zeitschr. f. angew. Chem. 21, 50 (1908).

---

### Boekaankondigingen.

Medisch en pharmaceutisch nieuws. Bibliographisch Maandblad. H. MEULENHOF, uitgever, Amsterdam.

Van dit maandblad ontvingen wij No. 2 en 3 van den eersten jaargang Aug. en Sept. 1908). In de rubriek „pharmacie en daarvoor belangrijke hulpwetenschappen” troffen wij een aantal titels van nieuw-verschenen chemische boeken aan en als zoodanig kan de kennismaking voor den chemicus van eenig belang zijn. Het feit, dat slechts een gedeelte vermeld is van de boeken, die in een maand op (praktisch) chemisch gebied verschijnen, en de titels niet alle in hun geheel zijn opgegeven, vermindert aanzienlijk de bruikbaarheid en het belang van deze rubriek voor den chemicus.

Kolloidchemie und Photographie von LÜPPO-CRAMER, VI und 154 Seiten. Verlag von THEODOR STEINKOPF. Dresden 1908.

De chemie der kolloïden staat sinds eenige jaren in het centrum der belangstelling, getuige o. m. de oprichting van een „Zeitschrift für Kolloidchemie”.

Het doel, dat den schrijver voor oogen zweefde, toen hij zijn werkje uitgaf, omschrijft hij met de woorden: „Im vorliegenden Buche wird zum ersten Male der Versuch gemacht, einerseits die Photochemiker für das Spezialgebiet der Kolloide zu interessieren, andererseits die wissenschaftlich

auf dem Gebiete der Kolloide arbeitenden Chemiker auf das reiche Arbeitsgebiet aufmerksam zu machen, das sich ihnen in den photographischen Fragen auftut".

Wie bekend is met de duisterheid, die heden nog op het gebied der photographie heerscht, zal natuurlijk met vreugde ieder middel begroeten, dat hier licht kan verschaffen. Inderdaad spelen hier verschijnsels in kolloïde media een groote rol en zoo zal een verklaring dier verschijnsels eerst mogelijk worden, wanneer inzicht is verkregen in den loop der reacties, die zich in dergelijke omgeving kunnen afspelen.

Schrijver geeft eerst een korte inleiding in de chemie der kolloïden (GRAHAM-VAN BEMMELEN-BÜTSCHLI) en gaat dan over tot behandeling der toepassing daarvan op photographische problemen. Of inderdaad in zake de samenstelling der subhaloïden van het zilver, die volgens de onderzoekingen van CRAMER uit kolloïdale verbindingen van zilver met halogeenzilver zouden bestaan, het laatste woord reeds is gesproken, meent ref. te moeten bevestigelen.

Zonder twijfel is CRAMERS werkje het lezen overwaard.

E. C.

Le Catalogue International des principales publications périodiques du monde; 4063 revues et journaux classés par continent, pays et spécialité par le Prof. EMILE GUARINI; Paris, H. DUNOD et E. PINAT, libraires-éditeurs, 49 quai des Grands-Augustins, 1908, 76 p.p., frs. 3.

Ontegenzeggelijk is een dergelijke catalogus van groot belang. Maar hij moet dan zoo volledig mogelijk zijn. En nu lijkt het ons, alsof de samensteller, die te Lima in Peru woont, niet de moeite heeft genomen zich tot deskundigen in de verschillende landen te wenden. Slaan wij de rubriek „*médecine, sciences exactes, commerce, industrie, etc.*” betreffende ons land op, dan trekt het de aandacht, dat geen enkel geneeskundig tijdschrift is vermeld, maar wel het „orgaan van den slagersbond"! Onder „*arts, littérature, etc.*” vinden wij *uitsluitend* genoemd: „Bouwkundig weekbl., Marnixstr. 402, Amsterdam; De Veenvode, Musselkan.; Kalk- en Steenbewerker, La Haye; Musiek geschiedenis, FRIED. MULLER Co., Amsterdam en Turf-steen industrie, Delft”.

---

## Nederlandsche Chemische Vereeniging.

### *Candidaat-Lid:*

Dr. K. H. MERTENS, Nyhofstraat 2, Nijmegen,  
voorgesteld door: Dr. W. P. JORISSEN, Leiden en  
H. BAUCKE, Ch. I., Amsterdam.

### *Adresveranderingen:*

Mej. N. NIEUWLAND, Landbouwscheikundige, ass. a/d. Rijks-Hoogere Land-,  
Tuin- en Boschbouwschool, Wageningen, Hoogstraat 218.  
Jhr. R. J. BODDAERT, Voorschoterlaan 30, Rotterdam.

H. BAUCKE, Ch. I., *Secretaris*,  
Amsterdam, Da Costakade 104.

---

### Personalia, vacatures, industrieële mededeelingen, enz.

De Heer G. A. BRENDER à BRANDIS, technoloog te 's-Gravenhage, toegelaten als privaatsdocent aan de Technische Hoogeschool te Delft voor het onderwijs in de gasfabricage, zal op 29 Sept. a.s. zijn ambt aanvaarden met het uitspreken eener openbare rede.

Door den Raad te Zalt-Bommel is benoemd tot leeraar in de scheikunde en nat. historie aan de gemeentelijke H. B. S. met 5-j. cursus aldaar de Heer B. H. VAN RUIJVEN, technoloog, leeraar in natuurkunde, scheikunde en nat. historie aan de H. B. S. te Heerenveen.

Aan de Technische Hoogeschool te Delft is bij het propaedeutisch examen geslaagd voor scheikundig ingenieur de Heer M. C. BASTET.

In de Staatscommissie, ingesteld bij Kon. Besluit van 2 Mei 1907, aan welke is opgedragen van advies te dienen omtrent de wenschelijkheid der wederinvoering van een rijkstoezicht op de weegwerktuigen, alsmede de eventueel noodig geachte voorstellen van wet en van wettelijke voorschriften tot invoering van zoodanig toezicht met daarbij behoorende toelichting te ontwerpen, zijn alsnog benoemd tot leden: Dr. G. ROMIJN, Ap., Inspecteur van de Volksgezondheid te 's-Hertogenbosch, en Dr. H. L. VISSER, Ap., te Nijmegen.

Op 8 September j.l. zijn te Bern de Nederlandsche akten van bekrachtiging nedergelegd van het op 26 September 1906 te Bern gesloten internationaal verdrag nopens het verbod van het gebruik van witten (gelen) phosphorus bij het vervaardigen van lucifers (goedgekeurd bij de wet van 11 Juli j.l.)

Te Amsterdam moet voor den cursus 1908/1909, of zooveel korter als noodig mocht blijken, bij het openbaar middelbaar onderwijs aldaar worden benoemd, in het bijzonder om onderwijs te geven aan de 1e en 3e H. B. S. met 5-j. cursus voor jongens, een tijdelijk assistent-leeraar in de practische scheikunde voor 4 lesuren per week op eene jaarwedde van f100 per wekelijksch lesuur.

Sollicitanten wordt verzocht hunne op zegel geschreven adressen (welke aan B. en W. moeten worden gericht) benevens de bij de wet vereischte stukken gefrankeerd in te zenden ter Gemeente-Secretarie, afdeling Onderwijs, vóór of op 30 September a.s.

Nadere inlichtingen zijn te bekomen bij de Heeren Dr. J. C. COSTERUS en Dr. D. COELINGH, directeuren der bovengenoemde scholen.

### Ontvangen boeken, brochures, enz.

H. W. WOUDESTRA, Ueber die innere Reibung kolloidaler Silberlösungen, Sonderabdruck aus: Zeitschr. f. phys. Chem. 63, Heft 5 (1908).  
The British Medical Journal. The Journal of the British Medical Association. Including an Epitome of Current Medical Literature. With Supplement. Aug. 15, 1908, No. 2435. (Daarin is aangestreept een verhandeling over de toepassing van atoxyl, dat volgens de Deutsche firma, die het bereidt, de formule  $C_6H_4(NH_2)AsO(OH)ONa \cdot 4 H_2O$  bezit en volgens de Brit. Pharmacop.  $C_6H_4(NH_2)AsO(OH)ONa \cdot 2 H_2O$ . Messrs BURROUGHS and WELLCOME te Londen, die een zuiver praeparaat onder den naam „Soamin” leveren, geven als formule  $C_6H_4(NH_2)AsO(OH)ONa \cdot 5 H_2O$ .)

### Errata.

Blz. 723: *adreslijst leden N. C. V.*, lees: VRINS (C. M. M.), Bergen op Zoom; T., Dir. suikerfabr. „Wittouck” te Bergen op Zoom.  
Blz. 724: *adreslijst Belgische chemici*, staat: HINANE, lees: NINANE.