

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. 3.

Amsterdam, 15 Januari 1910.

7^e Jaargang.

INHOUD: Dr. W. STORTENBEKER, Bewegingsverschijnselen bij kwikelectroden. — Prof. Dr. ERNST COHEN en J. F. KRÖNER, De allotropie van het tellurium (eerste mededeeling). — Prof. Dr. ERNST COHEN, De „Tables annuelles physico-chimiques”. — Nederlandsche Bibliografie. — Nederlandsche Chemische Vereeniging. — Personalialia, vacatures, industrieële mededeelingen, enz. — Ontvangen boeken, brochures, enz. — Ingekomen verhandeling. — Errata. — Correspondentie.

Bewegingsverschijnselen bij kwik-electroden,

*(Naar aanleiding eener voordracht, gehouden in den
Leidschen Chemischen Kring),*

DOOR

W. STORTENBEKER.

Bewegingsverschijnselen bij kwik-electroden behooren tot de vele en verlerlei verschijnselen op electrochemisch gebied, die men kort na de ontdekking van den galvanischen stroom heeft waargenomen en onderzocht. Reeds in 1800, hetzelfde jaar waarin VOLTA de beroemde zuil had samengesteld, vinden wij eenig bericht dienaangaande van HENRY uit Manchester, en in het volgende jaar van VOLTA zelven. Ook later, in het tijdvak 1800—1830, zagen verschillende verhandelingen het licht — ik noem vooral die van ERMAN, HERSCHEL en PFAFF, en verwijs voor de overige naar de aan het eind van dit opstel geplaatste literatuuropgaaf — waarin de vormen, onder welke de bedoelde verschijnselen zich voordoen, en de bijzonderheden, die men daarbij kan opmerken, nauwkeurig worden beschreven.

Toch waren de uitkomsten dezer onderzoekingen, hoe verdienstelijk zij ook zijn mogen, in zooverre onbevredigend, dat men er niet in slaagde de oorzaak, het algemeene beginsel, te vinden, dat ter verklaring kon dienen. Wel werden daartoe pogingen in het werk

gesteld; wel geeft PFAFF, wiens verhandeling ook in andere opzichten lezenswaard is, reeds een duidelijke uiteenzetting van den invloed der electriche lading op de oppervlaksspanning van het kwik — doch deze denkbeelden vonden weinig weerklank. Geen wonder, trouwens! Degene, die in onzen tijd het eigenaardig gedrag der kwik-electroden gadeslaat, stelt zich eveneens, vaak genoeg, vragen, waarvoor hij geen antwoord vinden kan.

Dit is waarschijnlijk de reden geweest, dat de belangstelling in deze onbegrijpelijke feiten verflauwde. En toen zij weder werden opgevat, leerde men ze van een andere zijde kennen. Toevoeging van bepaalde stoffen kan namelijk een uitwerking hebben analoog aan die van electriche ladingen, of zelfs van den galvanischen stroom. Men zocht dus, en dit geldt in het bijzonder voor QUINCKE, de verklaring in scheikundige veranderingen van het kwikoppervlak, terwijl de opgewekte of werkzame electromotorische kracht meer van bijkomstigen aard zou zijn. En verder zouden ook toevallige verontreinigingen, waarvoor het kwik zeer gevoelig is, een aanmerkelijken invloed kunnen uitoefenen:

QUINCKE'S verhandeling is van 1874. In datzelfde jaar verschijnt echter een zeer belangrijke studie van G. LIPPMANN: „*Relations entre les phénomènes électriques et capillaires*”. En hoewel latere onderzoekingen niet ten volle LIPPMANN'S uitkomsten hebben kunnen bevestigen, waren zij toch alleszins geschikt om tot leiddraad en tot uitgangspunt voor hernieuwd onderzoek op electrocapillair gebied te dienen. Bovendien hebben wij aan hem te danken den capillair-electrometer en de straal-electrode, die tot het meten van potentiaalverschillen worden gebezigd; een onderwerp, dat echter met het onze slechts zijdelings verband houdt (voor de uitgebreide literatuur dien-aangaande zie PALMAER, Zeitschr. f. physik. Ch. 59, 187 (1907)).

Als bewegingsverschijnselen komen in aanmerking:

1. Vormveranderingen van het kwikoppervlak.
2. Stroomingen.
3. Trillingen, door periodieke verbreking van het contact.
4. Trillingen door electrolyse.

1. *Vormveranderingen van het kwikoppervlak.*

Deze toont men het gemakkelijkst aan met behulp van den capillair-electrometer, waarvan OSTWALD in het „Hand- und Hilfsbuch” eenige

zeer praktische vormen, bijv. den hier afgebeelden, heeft beschreven. In den electrometer bevinden zich twee kwikmassa's *a* en *b* (fig. 1), gescheiden door den electrolyt, gewoonlijk verdund zwavelzuur. De eene, *b*, is met het zuur over een groot oppervlak in aanraking, de andere, *a*, slechts in een zeer nauw buisje. Brengt men nu tusschen beide een potentiaalverschil van ± 1 volt, of, nog beter, een geleidelijk toenemend potentiaalverschil, en wel zoodanig, dat het kwik in 't nauwe buisje negatief wordt geladen (bij positieve lading wordt het oppervlak spoedig verontreinigd door afscheiding van basisch sulfaat, en onbruikbaar), dan ziet men den kwikspiegel dalen, of, bij geleidelijk toenemend potentiaalverschil, eerst dalen en naderhand weder stijgen, tot het ontstaan van waterstofbelletjes aan de proef een einde

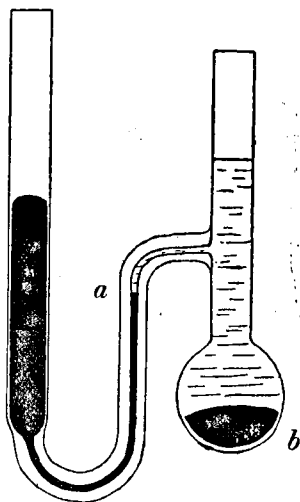


Fig. 1.

maakt. Tevens neemt men waar, dat het grensvlak kwik-electrolyt in den laagsten stand het sterkst gekromd is; dáár is dus blijkbaar de oppervlaksspanning A het grootst. Door metingen kan men het verband tusschen A en het potentiaalverschil ϵ der beide kwik-electroden nauwkeuriger bepalen; aldus ontstaat de bekende ϵ , A -kromme

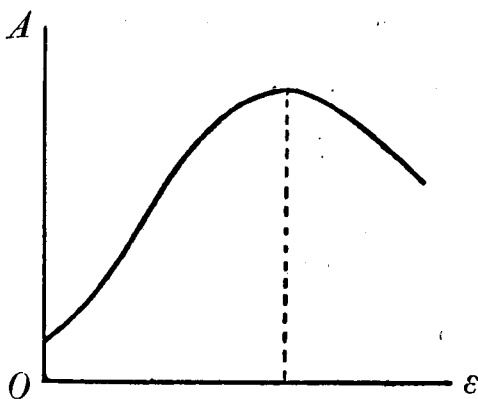


Fig. 2.

(fig. 2). Volgens LIPPMANN zou deze kromme voor alle electrolyten dezelfde, m.a.w. A alléén een functie van ϵ zijn. Volkomen juist is

dit echter niet, wèl geldt het voor het meerendeel der electrolyten bij benadering.

In algemeene trekken en rekening houdende met NERNST's theorie over het ontstaan van potentiaalverschillen, verklaart men dit als volgt:

Kwik is, in aanraking met een Hg_2^+ ionen ¹⁾-oplossing — als hoedanig het verdunde zuur, dat zeer spoedig sporen kwik gaat bevatten, kan optreden — positief geladen. Men noemt dit wel *zelf-polarisatie*. Deelt men nu aan 't kwik in de nauwe buis een langzaam stijgende negatieve lading mede (polariseert men het *kathodisch*), dan daalt de positieve lading tot 0 en wordt vervolgens negatief. Electriche ladingen, zoowel positieve als negatieve, werken de oppervlaksspanning tegen, aangezien electricch geladen deeltjes elkander afstooten en dus het oppervlak trachten te vergrooten, terwijl de oppervlaksspanning dit zoo klein mogelijk tracht te maken. De uitkomst is dus: Eerst vergrooting der oppervlaksspanning tot een maximum, en dientengevolge daling van het kwik in de nauwe buis tot een minimum; daarna weder vermindering der oppervlaksspanning en stijging van het kwik.

Tegelijkertijd wordt echter de oplossing electrolytisch gesplitst. De aanwezige Hg_2^+ -ionen slaan op het kleine kwikoppervlak neer, zoodat bij stijgende negatieve lading hun aantal steeds afneemt. Aan de groote electrode gaat tegelijkertijd een even groote hoeveelheid kwik over in den ionen-toestand; ten opzichte van *deze* electrode is die hoeveelheid evenwel zeer gering, zoodat zij daar een zeer geringen invloed uitoefent, in tegenstelling met die der verarming in de nauwe buis. Het is dus alsof slechts in deze laatste het potentiaalverschil kwik-electrolyt wordt gewijzigd. Men kan aannemen, dat dit potentiaalverschil bij het maximum der oppervlaksspanning 0 is geworden; het Hg_2^+ -ionen-gehalte in de nabijheid der kleine electroden is dan eveneens uitermate klein, maar volgens NERNST nog niet 0. NERNST beschouwt in 't algemeen het potentiaalverschil, en dus ook de oppervlaksspanning als rechtstreeks samenhangende met het gehalte aan Hg_2^+ -ionen in de oplossing, zooals door de formule:

$$\varepsilon = \frac{RT}{nF} \ln. \frac{C}{c}$$

wordt weergegeven.

Tevens vloeit hieruit voort, dat men door chemische middelen, voor zooverre daardoor het gehalte aan Hg_2^+ -ionen eener oplossing wordt vermeerderd of verminderd, dezelfde veranderingen kan teweeg-

1) Hydrargyro-ionen.

brengen als door electrolyse. Om dit aan te toonen, dient het toestelletje in fig. 3 afgebeeld, waarvan de inrichting uit de teekening

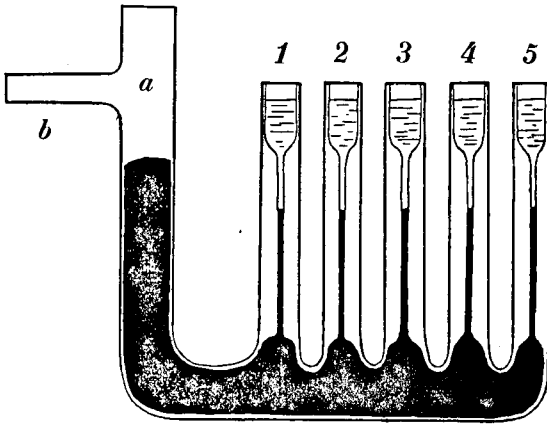


Fig. 3.

genoegzaam blijkt. Men vult het gedeeltelijk met kwik, tot dit iets meer dan halverwege in de nauwe buisjes staat. Vervolgens brengt men in de trechtertjes een weinig eener 10% salpeter-oplossing, die een *kleine hoeveelheid* $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ bevat (bijv. 2 druppels eener verzadigde oplossing op 25 cm^3 KNO_3 -oplossing), brengt door blazen in 't zijbuisje *b* (na *a* met den vinger te hebben gesloten) kwik en oplossing met elkaar in aanraking en teekent den stand van 't kwik in de nauwe buisjes aan (met ringetjes van dun metaaldraad).

Tot vermeerdering of vermindering der hoeveelheid Hg_2^+ -ionen voegt men nu in de trechtertjes 2--5:

2. een weinig zoutzuur, waardoor Hg_2Cl_2 neerslaat, ionengehalte en kwikspiegel dalen.
3. een weinig KCN-oplossing, waardoor complexe ionen ontstaan, 't gehalte aan Hg_2^+ -ionen en de kwikspiegel dus nog sterker dalen.
4. een grooter hoeveelheid sterke KCN-oplossing, waardoor men op den dalenden tak der ϵ , A -kromme terecht komt en dus een iets minder sterke daling verkrijgt dan sub 3.
5. een spoor eener CrO_3 -oplossing, waardoor het ionengehalte toeneemt en de kwikspiegel stijgt.

2. Stroomingen.

Wanneer het oppervlak eener kwik-electrode niet overal op denzelfden potentiaal is, ontstaan er, nevens vormveranderingen door het verschil

in oppervlaksspanning, stroomingen, die zich ook aan de omringende vloeistof mededeelen.

Om dit aan te toonen, neme men volgens CHRISTIANSEN een glazen parallelpipedisch bakje $10 \times 4,5 \times 4$ cM., waarin aan de uiteinden 2 platina-platen als electroden, en daartusschen een klein horlogeglas met eenen kwikdruppel van 11 mM. diameter. Men vulle dit bakje met 0,1% KNO_3 -oplossing en zende eenen stroom door, die geleidelijk van 0,01 op 0,04 Ampère wordt gebracht. ¹⁾ De kwikdruppel α neemt dan achtereenvolgens de in fig. 4 *b-f* afgebeelde vormen aan, terwijl tevens een strooming is waar te nemen, die de door de kleine pijltjes aangewezen richting bezit (de groote pijl is de stroomrichting).

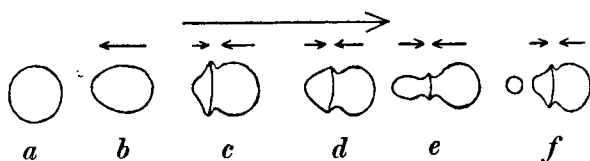


Fig. 4.

Het kwik speelt hier de rol van middengeleider of tusschenelectrode, d.w.z., dat aan de linkerzijde van den druppel, dus aan het naar de anode gekeerde deel, kationen zich ontladen en aan de rechterzijde O^- -ionen. Aan de linkerzijde ontstaat dus een toestand als in de nauwe buis van den capillair-electrometer, zoodat daar de oppervlaksspanning het grootst is en de druppel spits wordt (fig. 4*b*); aan de rechterzijde heeft het omgekeerde plaats. Door het verschil in oppervlaksspanning wordt nu het kwik getrokken naar de zijde, waar deze een groote waarde bezit, de grenslaag vertoont dus een strooming in die richting; een dergelijk verschijnsel als men bij alcoholische dranken kan waarnemen, die zich in een open glas bevinden. ²⁾ Aangezien de alcohol, die den glaswand bevochtigt, het meest aan verdamping is blootgesteld, dus veel verdunder wordt, dus een grooter oppervlaksspanning verkrijgt, trekt namelijk ook daar een deel van het vloeistof-oppervlak de rest naar zich toe; dientengevolge ontstaat aan den glaswand een vloeistofring, die ten slotte te zwaar wordt, zich in druppels splitst en omlaagvloeit.

¹⁾ Op de door CHRISTIANSEN beschreven wijze vereischt de proef een aanzienlijk potentiaalverschil aan de electroden. Bij kleiner p.v. (bijv. 8–12 Volt), brenge men den kwikdruppel onder 1% KNO_3 -oplossing in een groot horlogeglas en versterke den stroom door de electroden dichter bijeen te brengen.

²⁾ MAXWELL noemt dit „tears of strong wine”.

Wat voorts den kwikdruppel aangaat, merken wij op, dat vergrooting der stroomsterkte, dus van het potentiaalverschil over denzelfden afstand, tengevolge heeft, dat aan de linkerzijde het maximum van oppervlaksspanning bereikt wordt (fig. 4c) en overschreden, waardoor zich het maximum verplaatst en achtereenvolgens de toestanden fig. 4 d-f worden doorloopen. De plaats van het maximum wordt aangewezen door de in al deze figuren zichtbare kraag, waarheen ook steeds de stroomingen gericht zijn.

Eindelijk moet er nog op gewezen worden, dat de druppel (b) zich ook *in zijn geheel* tracht te bewegen, en wel naar de zijde der kathode, dus naar rechts. De oorzaak is klaarblijkelijk eene reactie van den glaswand tegen de stroomingen in het kwik-oppervlak. HERSCHEL, die het eerst deze verklaring gaf, staafde haar, door aan te toonen, dat de beweging het sterkst is, als de druppel op een eenigszins ruw vlak ligt. Ook ERMAN beschreef dit verschijnsel, doch stelde het kwik tusschen twee laagjes verdund zuur in een horizontaal geplaatst buisje aan de werking van den stroom bloot. De beweging geschiedt dan schoksgewijze, telkens onder verbreking van het gevormde oxydlaagje. Steunende op hetzelfde beginsel, heeft WHEATSTONE getracht een telegraaf-relais samen te stellen.

Is het hoofdzakelijk om de stroomingen te doen, dan brenge men een grootere kwikmassa van ± 50 mM. doorsnede op een groot horlogeglas, bedekke deze even met verdund zwavelzuur en plaatse de platina-electroden, waartusschen een potentiaalverschil van ongeveer 4 Volt heerscht, diametraal tegenover elkander in het vloeistofrandje buiten het kwik. De strooming, die ook in het zuur duidelijk is waar te nemen, vooral wanneer men daarin een weinig licht poeder, bijv. indigopoeder, brengt, schijnt in hoofdzaak van de kathode naar de anode gericht te zijn. Men bemerkt echter, dat zij van de kathode in verschillende richtingen uitstraalt en langs de zijden der kwikmassa terugkeert, waardoor ter rechter- en ter linkerzijde van de middellijn wervelbewegingen ontstaan. Zooals LIPPMANN heeft aangetoond, is de strooming in het kwikoppervlak steeds loodrecht gericht op de lijnen van gelijken potentiaal. In 't algemeen is dit geval analoog aan dat van fig. 4, sub b. ¹⁾

¹⁾ Op 't eerste gezicht schijnt het vreemd, dat nergens in het kwikoppervlak het maximum der oppervlaksspanning wordt verkregen. Men bedenke evenwel, dat wanneer de potentiaal der anode 4 Volt hooger is dan die der kathode, de kwikmassa een gemiddelden potentiaal heeft van ong. 2,5 Volt boven die der kathode, terwijl de e.k. der polarisatie aan de anode ong. 2 Volt bedraagt (zie bijv. ROSZKOWSKI, Zeitschr. f. physik. Ch. 15, 267). Het is dus zeer begrijpelijk, dat het potentiaalverschil tusschen kwik en oplossing de waarde 0 niet bereikt en evenmin de o.s. haar maximum.

Maakt men echter de kwikmassa tot kathode, terwijl men als anode een platinaplaatje bezigt (fig. 5), dan verandert het beeld aanmerkelijk. Aan de van de anode afgekeerde zijde der kathode verdwijnt de vloeistof bijna geheel van het kwik; tegenover de anode

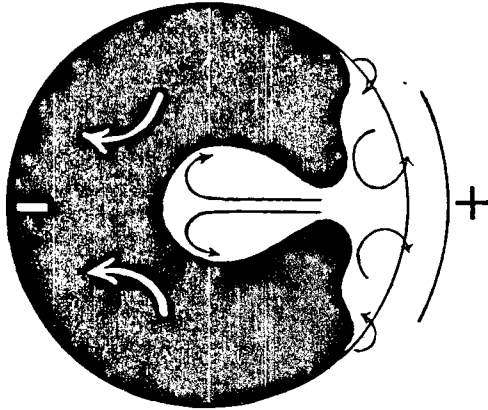
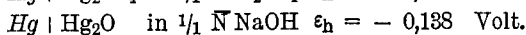
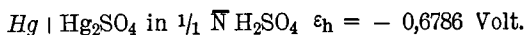


Fig. 5.

ontstaat een vloeistoftong, voortdurend van grootte wisselend en waarin heftige strooming en gasontwikkeling plaatsgrijpen. De richting der stroomingen, die ook weder wervels vormen, is door pijltjes aangegeven. De rand van de vloeistoftong moet nu overeenkomen met het maximum der oppervlaksspanning; en aangezien door de electrolyse de in de oplossing aanwezige Hg_2^+ -ionen op de kwik-kathode worden neergeslagen, is het zeer goed mogelijk, dat ergens in het kwikoppervlak deze toestand wordt bereikt. Alle bijzonderheden van het verschijnsel te verklaren, lijkt mij echter zonder nader onderzoek niet wel doenlijk.

ERMAN, die zich veel met deze figuren heeft beziggehouden, beschrijft ze ook voor oplossingen van alkalicarbonaten. Deze gelijken op die met verdund zwavelzuur, doch in andere opzichten is het gedrag van kwik in alcalische vloeistoffen (en ook in zout-oplossingen) juist tegengesteld aan dat in zure vloeistoffen. Bijzonderheden dienaangaande vindt men vooral bij PFAFF. Toch is kwik in alkalische oplossingen gewoonlijk niet negatief²⁾; doch bij de electrolyse vormt zich amalgaam, zooals in dit verband door HERSCHEL werd aangetoond en het

1) WILSMORE vond voor:



amalgzaam kan wèl negatief zijn tegenover de oplossing¹⁾. De elektrische toestand is hier dus nog minder scherp omschreven, dan in verdunde zuren. Aan de andere zijde hebben alkalische oplossingen ook hun voordeelen. Toevallige verontreinigingen van het kwikoppervlak, vooral die door sporen vet veroorzaakt, worden weggenomen. Polariseert men het kwik anodisch, dan vormt zich een huidje van HgO , dat bij het omkeeren van den stroom verdwijnt, in tegenstelling met het basische kwiksulfaat, hetwelk zich onder gelijke omstandigheden in verdund zuur afzet.

Zoals boven reeds werd uiteengezet, hebben galvanische polarisatie en toevoeging van sommige scheikundige verbindingen dezelfde uitwerking op het kwikoppervlak. 't Is dus niet verwonderlijk, dat men door chemische middelen eveneens stroomingen kan teweegbrengen. Zoo verkreeg PAALZOW deze met chroomzuur, en LIPPMANN met zoutzuur. Wanneer men, volgens LIPPMANN, een druppel verdund zwavelzuur op een kwikoppervlak brengt, en in deze een klein NaCl -kristal, dan wordt de druppel onmiddellijk boller en het kristalletje gaat zich levendig bewegen. Deze bewegingen zijn het gevolg van het oplossen der toegevoegde stoffen, hetwelk plaatselijke verschillen in concentratie veroorzaakt, dus verschil in oppervlaksspanning en eindelijk weder stroomingen in het gemeenschappelijk oppervlak.

Doch vooral de proef van PAALZOW is bezienswaard. Op een groot horlogeglas met zeer verdund zwavelzuur²⁾ brenge men eenen kwikdruppel van ± 15 mM. diameter en naast dezen een klein kristal van kaliumbichromaat. Het kristal begint op te lossen en na eenige oogenblikken bereikt de oplossing het kwik. Plotseling puilt nu de kwikdruppel uit naar de zijde van het kristal, doch vloeit onmiddellijk weder terug, terwijl tevens een wolkje van HgCrO_4 over het kwikoppervlak schiet, naar de van 't kristal afgekeerde zijde, waar de oppervlaksspanning het grootst is, wordt medegevoerd en zich daar afzet. Soms gaat deze beweging eenigen tijd voort, de kwikdruppel neemt eenen schildvorm aan en in de omringende vloeistof ontstaan wervels, die van het kristal schijnen uit te gaan (en weder met indigopoeder zijn zichtbaar te maken); soms geschiedt zij schoksgewijze, de beweging houdt op en begint dan plotseling weder, waarbij het kwik op zeer grillige wijze in trilling kan geraken of zich verplaatsen. Een en ander laat zich verklaren, wanneer men denkt

1) HABER (Zeitschr. f. Elektrochemie 8, 251 vond, dat kwik met kleine hoeveelheden natrium reeds potentiaal-verschillen geeft van ongeveer 2 Volt tegenover zuiver kwik in dezelfde loog.

2) Volgens BERNSTEIN is verdund (20%) salpeterzuur nog geschikter.

aan de vermindering der oppervlaksspanning door het chroomzuur. Waarom houdt echter de beweging somtijds, meestal zelfs, van tijd tot tijd op en begint dan weder?

3. *Trillingen, door periodieke verbreking van het contact.*

Bij de proef van PAALZOW is reeds gesproken van trillingen, waarin de kwikdruppel kan geraken. Zij zijn min of meer toevallig en onregelmatig, doch kunnen gemakkelijk in periodieke bewegingen worden omgezet. Men neme dan iets sterker zwavelzuur, een even grooten kwikdruppel, voege aan het zuur een weinig chromaatoplossing toe en rake den druppel *van terzijde* met een puntigen ijzerdraad aan. Het kwik gaat dan een regelmatige stervormige figuur vormen, die verschillende standen schijnt in te nemen en tusschen deze heen en weder schommelt. Desgewenscht kan men de ijzeren staaf in een statief vastzetten en de beweging doen voortduren, tot al 't chroomzuur is gereduceerd.

De ijzeren staaf vormt hier met het kwik en het chroomzuur een chroomzuur-element, dat gesloten is, wanneer het ijzer het kwik aanraakt. Het kwik wordt dan tot kathode en tegelijkertijd heeft reductie van het chroomzuur plaats. Door het chroomzuur is het kwik afgeplat, kathodische polarisatie doet het boller worden, de stroom wordt afgebroken, het kwik wordt dus weder platter, komt met het ijzer in aanraking, enz. De beweging gaat van de staaf uit, is periodiek en plant zich door het kwik voort, vandaar dat dit als het ware in staande trillingen geraakt.

Dergelijke verschijnselen, berustende op vormveranderingen van den druppel en dientengevolge periodieke verbreking van het contact, maar nu meer opzettelijk door den electricischen stroom teweeggebracht, zijn reeds beschreven door ERMAN en door PFAFF. Laatstgenoemde zegt ervan: „dass man im eigentlichsten Verstande das Quecksilber wie ein Herz pulsiren sieht”. En ofschoon dit nu wel wat boud gesproken is, want de overeenstemming strekt zich niet verder uit, dan dat in beide gevallen vloeistofmassa's in beweging zijn, door een werkelijken of schijnbaren zak omgeven, hebben zij toch sedert dien den naam „trillende kwikharten” gedragen.

Zulke trillingen van eenen kwikdruppel verkrijgt men bijvoorbeeld, wanneer men dezen *naast* een platina-anode in verdund zwavelzuur (15%) brengt en hem met eenen platinadraad, die als kathode dient, aan *den top* aanraakt. Treden de trillingen dan niet onmiddellijk op, zoo kan men ze door geringe op- en neergaande bewegingen van den platinadraad te voorschijn roepen.

De verklaring van dit verschijnsel moet eenigszins anders luiden dan in het vorige geval. Immers een kwikdruppel als kathode wordt in verdund zwavelzuur boller, zooals reeds herhaaldelijk is gebleken; en men ziet dus geen reden, waarom hij zou trachten buiten aanraking te komen met den platinadraad, hetgeen de eerste voorwaarde is voor het ontstaan van trillingen. Ziet men evenwel nauwkeuriger toe—en let men in het bijzonder op de beweging der kleine gasballetjes, die zich op het oppervlak van den druppel bevinden -- dan blijkt dat, wanneer deze *geen* contact maakt met de kathode, de strooming gericht is naar omlaag, in het bijzonder naar het punt, dat zich 't dichtst bij de anode bevindt; terwijl daarentegen, wanneer de druppel zelf tot kathode wordt, de strooming gericht is naar den top. Dit vloeit daaruit voort, dat de druppel in het eerste geval als middengeleider, in het tweede als kathode optreedt, zoodat het meest negatieve deel zich nu eens bevindt tegenover de anode, dan weder aan den top. Men zich nu voorstellen, dat door de reactie van den glaswand, waarop de druppel rust, en van de omringende vloeistof, aanraking met den platinadraad aan den top een afplatting van den druppel, daarentegen verbreking van het contact iets als een opspringen van den druppel naar de kathode tengevolge heeft. Laatstgenoemd verschijnsel is analoog met de naar de kathode gerichte beweging van den druppel, die als middengeleider dient, in zijn geheel (zie blz. 49); eene beweging, die vooral zeer duidelijk is, wanneer men den stroom plotseling sluit of versterkt.

Ook vloeistofdruppels *op* kwik kunnen in trilling geraken, hetgeen 't best gelukt, wanneer men op een kwikoppervlak eenen druppel verdunde loog brengt, het kwik tot kathode maakt en met den positieven draad den druppel *aan den top* aanraakt. Onder deze omstandigheden wordt de oppervlaksspanning aan het grensvlak grooter en de druppel trekt zich samen (keert men den stroom om, dan vloeit hij uit, terwijl het kwik wordt geoxydeerd), doch op hetzelfde oogenblik begint hij hevig te trillen en brengt ook het kwikoppervlak in, zooals ERMAN dat zegt, consensueele trillingen. Kleine deeltjes vloeistof, welke op het kwik spatten, verraden duidelijk de radiale bewegingsrichting.

4. *Trillingen door electrolyse.*

De trillende kwikharten werden veroorzaakt door periodieke verbreking van het contact. Een dergelijke oorzaak, n. l. periodieke wisseling der stroomsterkte, schijnt ook bij de electrolyse aanleiding

te kunnen geven tot min of meer analoge verschijnselen. Zij zijn vooral door GORE beschreven.

Op den bodem van een kristalliseerschaaltje (diameter 6 cM.) wordt met kit (bijv. caoutchouc-harskit) een glazen ring (diameter 4.5 cM., hoogte ong. $\frac{1}{4}$ van die der schaal) concentrisch bevestigd. In de beide aldus gevormde ruimten brenge men kwik, zoodat de kwik-massa's geen contact maken, verbindende deze met twee platinadraden, die, voorzoover zij boven het kwik uitsteken, door glazen buisjes omhuld zijn, en vulle eindelijk het schaal-tje gedeeltelijk met een oplossing, bestaande uit:

0.65 G. kwikcyanide
10 G. kaliumcyanide
75 G. water.

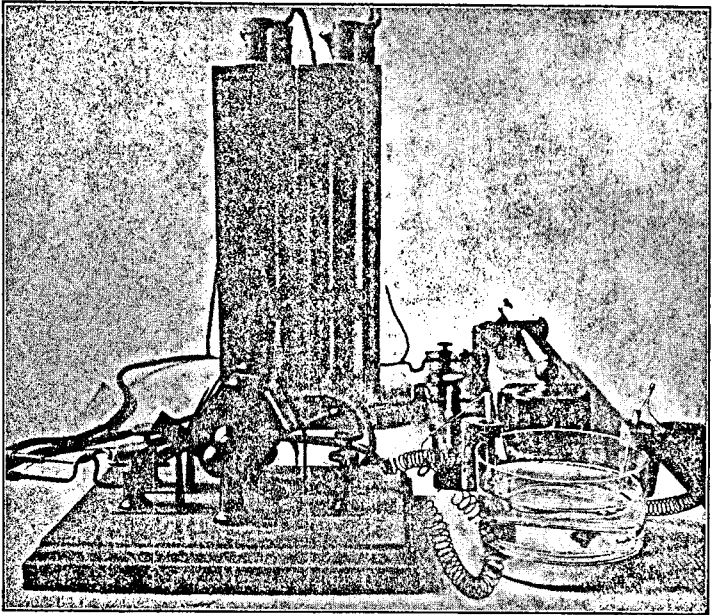


Fig. 6.

Fig. 6 vertoont het aldus ingerichte schaal-tje, en hoe dit met een paar accumulatoren, eenen schuifweerstand en eenen commutator tot eenen stroomkring wordt verbonden.

Sluit men nu den stroom en versterkt of verzwakt deze zoo noodig, dan geraakt het kwik in trilling en verwekt daardoor een duidelijk waarneembaren toon, ongeveer als het geluid van een groote brom-

vlieg. Men kan dit geluid nog iets sterker maken door het schaal-tje te plaatsen op een kistje zonder deksel, dat met een der zij-kanten op de tafel ligt en als klankbodem dienst doet. Maakt men de ring-vormige kwikmassa tot kathode, dan verkrijgt deze een geribd opper-vlak met radiaal geplaatste ribben, zoodat zij levendig aan eenen zilveren armband doet denken; keert men den stroom om, dan geraakt de groote kwikmassa in trilling en vertoont een in vierkantjes verdeeld patroon, zooals dit ontstaat door interferentie der rechtstreeksche en teruggekaatste golven. Men kan voorts opmerken, dat vermindering der stroomsterkte den toon lager en dus de vierkantjes van het patroon grooter maakt, hetgeen ook na eenigen tijd van zelve in-treedt. In het laatste geval verdwijnt spoedig de toon (of wordt zoo laag, dat men hem niet meer hoort), terwijl de anode zich bedekt met een zwart poeder van kwikcyanide (basisch?). Bij het omkeeren van den stroom, *of ook wanneer men dien eenvoudig verbreekt*, ver-dwijnt dit poeder weder. Legt men eenen Voltmeter aan de electroden, dan vindt men dat bij ontstaan van het neerslag op de anode de weerstand aanmerkelijk toeneemt, zoodat dit blijkbaar de reden is der verlaging van den toon.

Men wordt hierbij onwillekeurig herinnerd aan de periodieke ver-anderingen der stroomsterkte, die bij de electrolyse van verschillende metaalverbindingen zijn waargenomen, en die o. a. nauwkeurig zijn bestudeerd door KÜSTER¹⁾ bij natriumsulfide. De oorzaak dezer ver-anderingen schijnt in 't algemeen te zijn de afscheiding van een of ander product der electrolyse als neerslag op de *anode*. Hierbij neemt de weerstand toe en de stroomsterkte af. Geschiedt nu de afscheiding van dit neerslag uit gebrek aan oplosmiddel, d. w. z., doordien de stroom eenig bestanddeel der oplossing (in ons geval bijv. de cyaan-ionen) uit de omgeving der anode wegneemt, dan zal bij vermindering der stroomsterkte deze verarming zwakker worden, dus thans de diffusie wel in staat zijn zooveel van het genoemde bestanddeel aan de anode toe te voeren, dat het aldaar gevormde neerslag weder wordt opgelost, dus de grootere stroomsterkte zich weder instellen, enz. Vandaar periodieke veranderingen der stroomsterkte, welke door KÜSTER met behulp van eenen registreerenden Ampèremeter werden opgenomen.

In ons geval is het weliswaar de kathode, welke trillingen vertoont, doch het is zeer goed mogelijk, dat toch inderdaad de anode de daartoe

¹⁾ Zeitschr. f. anorg. Ch. 46, 113 (1905). Literatuur bij THIEL en WINDEL-SCHMIDT, Zeitschr. f. Elektrochemie 13, 317 (1907).

benodigde veranderingen der stroomsterkte veroorzaakt. Immers het oppervlak der anode kan niet in trilling geraken, wanneer dit door een periodieke, zij 't ook niet rechtstreeks zichtbare, afscheiding van een neerslag wordt verontreinigd. Men mag voorts aannemen, dat kwikcyanide bij de electrolyse als neerslag wordt afgescheiden, terwijl de cyaanionen, zooals reeds werd aangegeven, het oplossende bestanddeel in de vloeistof zouden zijn. De bovenvermelde waarnemingen wijzen in die richting. Periodieke veranderingen der stroomsterkte zijn in dit geval nog niet rechtstreeks aangetoond, doch volgen eveneens met groote waarschijnlijkheid uit de waarnemingen, en bovendien uit GORE's mededeeling, dat het schaalte met de trillende kwik-electrode dienst kan doen als interruptor voor den primairen stroom van een inductorium.

GORE zegt bovendien, dat de cyanide-oplossing de eenige is, die het verschijnsel kan veroorzaken. Dit is niet geheel juist, want sulfo-cyanide doet het ook, hoewel minder goed. Doch het is duidelijk, dat zure of alkalische, niet-complexe oplossingen, er niet toe in staat zullen zijn; want zoomin basische kwikzouten, als Hg_2O of HgO kunnen in de vloeistof, waaruit zij door electrolyse zijn afgescheiden, weder gemakkelijk oplossen.

's-Gravenhage, Nov. 1909.

Literatuur.

HENRY, Gilb. Ann. **6**, 369 (1800).

VOLTA, Gilb. Ann. **8**, 295 (1801).

RITTER, Voigt's Magazin **4**, 637 (1802). Ook in OSTWALD: „Elektrochemie, Ihre Geschichte und Lehre”, blz. 170.

GERBOIN, Ann. Chim. **41**, 196 (1801); Gilb. Ann. **11**, 340.

ERMAN, Gilb. Ann. **32**, 261 (1809).

HELLWIG, Ibid. 289.

SÉRULLAS, Journ. de Chimie, de Physique et d'Hist. naturelle (*Dela-méthérie*) **91**, 170; **93**, 115 (1820–1821).

HERSCHEL, Phil. Trans. **1824** (I), 162; Schweigg. Journ. **44**, 177.

DAVY, Phil. Trans. **1826** (III), 415; Ann. Chim. Phys. **33**, 314.

PFAFF, Schweigg. Journ. **48**, 190 (1826).

HERSCHEL, Ibid. 246.

SCHWEIGGER, Ibid. 249 en 324.

- RUNGE, Pogg. Ann. **8**, 106 (1826); verder Pogg. Ann. **15**, 95 (1829); **16**, 304 (1829); **17**, 472 (1829).
- SÉRULLAS, Ann. Chim. Phys. **34**, 192 (1827).
- NOBILI, Schweigg. Journ. **54**, 40 (1828).
- SCHWEIGGER, Ibid., 65.
- DRAPER, Phil. Mag. (3) **26**, 185 (1845).
- PAALZOW, Pogg. Ann. **104**, 413 (1858).
- GORE, Phil. Mag. (4) **19**, 149 (1860); (4) **22**, 555 (1861); (4) **24**, 401 en 403 (1862). Ook in Proc. R. Soc. **12**, 217 (1862–1863).
- STOKES, Phil. Mag. (4) **24**, 404 (1862).
- QUINCKE, Pogg. Ann. **153**, 161 (1874).
- WHEATSTONE, Engelsch patent No. 2771, 5 Augustus 1875.
- SABINE, Phil. Mag. (5) **2**, 481 (1876).
- LIPPMANN, Ann. Chim. Phys. (5) **5**, 494 (1875); (5) **12**, 265 (1877).
- HELMHOLTZ, Wied. Ann. **7**, 337 (1879).
- GRAETZ, Ueber die Bewegungserscheinungen an capillaren Quecksilberelektroden. Dissertatie. Breslau 1879.
- NERNST, Zeitschr. f. Elektrochemie **4**, 29 (1897–1898).
- COEHN, Zeitschr. f. Elektrochemie **7**, 633 (1900–1901).
- BERNSTEIN, Pflüg. Archiv **80**, 628 (1900).
- CHRISTIANSEN, Drude Ann. **12**, 1072 (1903).

De Allotropie van Tellurium.

(EERSTE MEDEDEELING)

DOOR

ERNST COHEN en J. F. KRÖNER.

1. Het feit, dat er van tellurium allotrope vormen bestaan, is, naar een onderzoek der literatuur ons leerde, het eerst door RAMMELSBERG ¹⁾ meer of minder duidelijk in het licht gesteld. Immers, in de beschrijving zijner onderzoekingen over dit element zegt hij ¹⁾: „Jedenfalls hat dieses Tellur (met SO₂ neergeslagen) ein viel geringeres Volumgewicht als das geschmolzene und kristallisierte und es darf wohl als *amorphes Tellur* bezeichnet werden”.

2. EXNERS onderzoek ²⁾ over den invloed der temperatuur op het elektrisch geleidingsvermogen van tellurium bracht kort nadien ²⁾ een

¹⁾ Monatsber. d. Akad. der Wissenschaften zu Berlin 1876. S. 381.

²⁾ Sitzungsber. der math.-naturw. Klasse der Kaiserl. Akad. der Wiss. in Wien, **73**, II 285 (1876).

aantal merkwaardige feiten aan het licht, waarvoor een verklaring tot dusverre niet kon worden gegeven.

3. BERTHELOT en FABRE¹⁾ onderzochten het thermo-chemisch gedrag van telluriumpreparaten, die zij langs verschillende wegen hadden bereid. Wij zullen deze, ten einde ze ook met die der onderzoekingen van andere auteurs in overzichtelijk verband te kunnen brengen, met de letters A, B, C, D, enz. aanduiden.

Tellurium A. Deze *kristallijne* modifikatie werd verkregen door het element in een waterstofstroom te vervluchtigen. Over de wijze van afkoeling wordt niets meegedeeld.

Tellurium B. Deze vorm is *amorph*. Hij ontstaat b.v. door de oxydeerende werking der lucht op alkalische oplossingen van telluriden.

Tellurium C. Deze, eveneens *amorphe* modifikatie, werd verkregen door inwerking van oxydantia op telluurwaterstofzuur.

Tellurium D. Dit preparaat werd bereid door reductie van zure oplossingen van een telluuroxydeverbinding met behulp van zwavel-dioxyd.

Tellurium E. Wordt tellurium, dat eerst in een waterstofstroom is vervluchtigd, in een kroes gesmolten en daarna plotseling in water afgekoeld („abgeschreckt”), zoo ontstaat er een preparaat (E), dat in zijn calorisch gedrag afwijkt van A, B, C en D.

Volgens BERTHELOT en FABRE zou E bestaan uit wisselende hoeveelheden van A en D en zou de snelheid van afkoeling op die hoeveelheden van invloed zijn.

Hun thermochemische bepalingen leidden hen tot de konklusie, dat A, B en C identiek zijn, zoodat men ten slotte alleen overhoudt:

1. De *kristallijne* modifikatie (A);
2. De *amorphe* modifikatie (D);
3. Den „abgeschreckten” vorm (E), die een mengsel van A en D in wisselende hoeveelheden zou zijn.

4. Nieuwe komplikaties bracht het onderzoek van TOEPLER²⁾. Wordt kristallijn tellurium ver boven zijn smeltpunt verhit (b.v. in een dilatometer), dan daalt de meniskus bij afkoeling langzaam, stijgt plotseling, blijft dan eenigen tijd staan en daalt bij het uitkristalliseeren der massa ($\pm 420^\circ$ volgens TOEPLER) aanmerkelijk. Hij meent deze verschijnsels te moeten toeschrijven aan den overgang van het vloeibare tellurium in een allotropen vloeibaren vorm, die analoog is

1) Bulletin de la Soc. Chim. de Paris. Nouv. Série 48, 692 (1887); Ann. de chim. et de physique (6) 14, 92 (1888).

2) Wied-Ann. N. F. 53, 343 (1894).

met dien van de plastische zwavel: „es ist dann wahrscheinlich, dass auch das geschmolzene Tellur bei Temperaturen, weit über dem Schmelzpunkte, wesentlich andere physikalische Eigenschaften besitzt als in dessen Nähe. Zu derartigen Annahmen ist man um so mehr berechtigt, da eine amorphe Modifikation des Tellurs (ebenso wie bei Schwefel) bei Zimmertemperatur ohnehin schon bekannt ist.”

Het behoeft wel geen nader betoog, dat deze uiteenzettingen niet als een verklaring der verschijnsels kunnen worden beschouwd.

5. Door de welwillendheid van den heer K. BLOKHUIS, adj.-direkteur der Lichtfabrieken te Haarlem, die zoo vriendelijk is geweest eene Russische verhandeling van DM. BELJANKIN¹⁾ „Over de allotropie van Tellurium” voor ons te vertalen, zijn wij in de gelegenheid ook dit onderzoek hier te vermelden.²⁾

BELJANKIN trachte een inzicht in de verschijnsels te verkrijgen door het bepalen der spec. gewichten van de verschillende modificaties. (De temperatuur schommelde tusschen 18° en 22°).

Blijven wij ons van de boven ingevoerde benamingen der langs verschillende wegen bereide preparaten bedienen, dan moet men volgens BELJANKIN onderscheiden:

1. Tellurium A, spec. gew. 6.338 kristallijn.
2. Tellurium B, spec. gew. 6.166 kristallijn. (Volgens BERTHELOT en FABRE *amorph*).
3. Tellurium D, spec. gew. 6.015 *amorph*.
4. Tellurium F, spec. gew. 6.064 kristallijn, verkregen door verwarming van B of D op 430°.

Verder meent hij de door TOEPLER waargenomen verschijnsels te kunnen verklaren door aan te nemen, dat Tellurium D een „polymeer amorphe” vorm zou zijn, „welks kristallen wellicht een deel van het snel afgekoelde tellurium vormen en welke dan die onbekende modificatie met groot spec. volume schijnen te zijn, die TOEPLER waarnam tusschen 420° en 450° bij langzame afkoeling van gesmolten tellurium.”

Of BELJANKIN nog het bestaan van een vijfde modificatie aanneemt, is ons uit zijne verhandeling niet duidelijk geworden.

De kritiek, die BELJANKIN geeft op de opvatting van BERTHELOT en FABRE, dat het snel afgekoelde tellurium een mengsel van A en D is, blijve hier voorloopig onbesproken.

6. Op grond van het boven meegedeelde zal men zich gemakkelijk

¹⁾ Journ. Soc. phys. chim. Russe 33, 670 (1901).

²⁾ De referaten van deze verhandeling, die in de literatuur voorkomen, geven slechts zeer onvolledig den inhoud van het origineel weer.

kunnen aansluiten bij de meening, door BELJANKIN aan het slot zijner verhandeling uitgesproken: „Onze kennis omtrent de allotropie van het tellurium is nog ver van voldoende om zonder eenigen twijfel de verschillende allotrope modifikaties van dit element te kunnen onderscheiden en elke daarvan de plaats aan te wijzen, die haar toekomt.

7. Wij willen intusschen niet nalaten er op te wijzen, dat de meeste der tot dusverre uitgevoerde onderzoekingen in hooge mate tot kritiek uitlokken.

Reeds BERZELIUS is zich ten volle bewust geweest van de moeilijkheden, die het tellurium in allerlei richting biedt: „Je n'ai jamais travaillé de substance où il soit plus difficile d'obtenir des résultats constants”, zoo luidde zijn oordeel. De latere onderzoekingen over het atoomgewicht van dit element hebben die opvatting in allen deele bevestigd en eerst in de laatste jaren zijn methoden bekend geworden om *zuiver* tellurium te bereiden.

8. Verontreinigingen hebben, gelijk bekend is, grooten invloed op het elektrisch geleidingsvermogen, en zoo ligt het voor de hand te onderstellen, dat de metingen van EXNER, die omtrent het reinigen van het door hem gebruikte materiaal niets mededeelt, niet op *zuiver* tellurium betrekking hebben. Terloops worde hier opgemerkt, dat GUTBIER in het z.g. „zuivere” preparaat, dat in den handel verkrijgbaar is, slechts 94 procent tellurium vond. De mogelijkheid bestaat, en dit lijkt ons het meest waarschijnlijk, dat slechts de algemeene gang der verschijnsels door EXNER's metingen wordt weergegeven.

9. De bepalingen van BERTHELOT en FABRE schijnen vertrouwen te verdienen, maar zij geven niet voldoende uitsluitsel omtrent de betrekkingen, die er tusschen de verschillende allotrope vormen bestaan, doordien de nauwkeurigheid van thermochemische bepalingen hier niet voldoende is.

Buitendien dient te worden vastgesteld, of Tellurium B kristallijn (BELJANKIN), dan wel amorph (BERTHELOT en FABRE) is.

TOEPLER's onderzoek bevat geen mededeelingen omtrent de zuiverheid van het gebruikte materiaal en geeft tot tal van vraagpunten aanleiding, doordien hij het smeltpunt van het gebruikte tellurium bij 420° vond, terwijl dit volgens andere waarnemers bij $\pm 450^\circ$ ligt.

11. Wat de metingen van BELJANKIN betreft: hier worde opgemerkt, dat ook daar niets omtrent de zuiverheid van het gebruikte tellurium wordt medegedeeld. Daarbij komt nog, dat hij als vulvloeistof zijner pyknometers *water* gebruikte, terwijl reeds RAMMELBERG

er op gewezen heeft, dat *amorph* tellurium door water niet voldoende wordt bevochtigd.

12. Werpt men een blik over het geheele vraagstuk, zooals het thans voor ons ligt, dan blijkt een nieuw, nauwkeurig onderzoek noodzakelijk, al zijn er reeds thans enkele feiten aan te wijzen, die samenvatting onder een algemeen gezichtspunt mogelijk schijnen te maken.

Wij zullen hierop binnenkort terugkomen.

Utrecht, VAN 'T HOFF-Laboratorium, November 1909. -

De „Tables annuelles physico-chimiques”,

DOOR

ERNST COHEN.

In de volgende regels wensch ik eene internationale onderneming onder de aandacht te brengen van allen, die belang stellen in de ontwikkeling der physica en chemie, alsmede in die der technische wetenschappen.

Op de laatste vergadering van het Zevende Congres voor toegepaste Chemie, den 2^{den} Juni 1909 te Londen gehouden, werd besloten:

„. . . . That an International Commission be appointed for the purpose of collecting and publishing *annually* numerical data and physical constants which are likely to be of use in the carrying out of physical and chemical research;”

Tot leden dezer commissie werden voor elk der grootere landen twee vertegenwoordigers benoemd, voor elk der kleinere één, zoodat het Internationaal Comité thans als volgt is samengesteld:

België: W. SPRING. Denemarken-Noorwegen-Zweden: H. LUNDÉN. Duitschland: RICHARD ABEGG, MAX BODENSTEIN. Frankrijk: CHARLES MARIE, G. URBAIN. Groot-Brittannië: A. FINDLAY, N. T. M. WILSMORE. Italië: G. BRUNI, G. CARRARA. Nederland: ERNST COHEN. Oostenrijk-Hongarije: R. WEGSCHEIDER, V. ROTHMUND. Spanje: R. MOURELO. Rusland: PAUL WALDEN, WL. KISTIAKOWSKY. Vereenigde Staten N.-A.: WILDER D. BANCROFT, G. N. LEWIS. Zwitserland: P. DUROI.

Het zij mij vergund in korte trekken de beteekenis dezer onderneming nader toe te lichten en enkele gegevens omtrent haar wijze van werken daaraan toe te voegen.

Stel, dat een auteur een onderzoek uitvoert, waarin hij zich ten doel stelt de eene of andere thermo-dynamische betrekking experimenteel te toetsen. Daartoe zal hij o.m. de specifieke gewichten van oplossingen, die de een of andere stof in bepaalde concentratie bevatten, bij verschillende temperaturen moeten kennen. Hij bepaalt die grootheden onder de noodige voorzorgen en maakt van de verkregen cijfers gebruik bij zijne berekeningen.

Nu ligt het wel voor de hand, dat het experimenteele werk, aan deze bepalingen gewijd, zonder meer *geheel verloren* raakt, daar niemand op de plaats, waar deze verhandeling later verschijnt, die gegevens zal kunnen zoeken, aangezien zij niet gekatalogiseerd zijn. Extrapolleert men het hier beschreven geval over de geheele natuurwetenschappelijke en technische wereldliteratuur, dan blijkt, dat jaarlijks een buitengewoon groote hoeveelheid experimenteel materiaal verloren raakt. Mocht later, om bij het aangehaalde voorbeeld te blijven, een ander onderzoeker dezelfde cijfers noodig hebben, dan zal hij zich een herhaling der beschreven proeven moeten getroosten: er wordt dus jaarlijks op deze wijze een buitengewoon groote hoeveelheid energie op geheel noodelooze wijze verkwist.

Het doel der „Tables annuelles physico-chimiques” is nu, deze verkwisting van energie binnen enge perken terug te brengen.

Zie hier, op welke wijze dit zal geschieden: Ieder der leden van het I. C. verzekert zich de medewerking van eenige betrouwbare personen, die onder zijn leiding de geheele physische, chemische en technische literatuur van hun land geregeld excerpeeren, d.w.z. zij brengen de konstanten, die de verschillende onderzoekingen leveren, op speciaal daarvoor ingerichte kaarten over, met opgave der plaats van publikatie, gevolgde methode en die aanwijzingen, die hun nuttig schijnen. Deze kaarten worden maandelijks naar het Centraal-Bureau, dat te Parijs is gevestigd, opgezonden en aldaar verder bewerkt.

Elk jaar in de maand Juli verschijnt een tabellenwerk, dat het aldus verkregen materiaal van het vorige jaar, op de meest praktische wijze gerangschikt, bevat. De hoofden der tabellen worden in het Duitsch, Engelsch, Fransch en Italiaansch gedrukt.

Verder bestaat het plan om de vijf jaren een resumé der voorafgaande jaren uit te geven, waarin elk onderdeel door een specialist op elk afzonderlijk gebied is herzien.

Terwijl zulk een resumé dus een zeer volledigen LANDOLT-BÖRNSTEIN-MEYERHOFFER representeert, blijft men op elk oogenblik volkomen op de hoogte van het reeds voorhanden materiaal, een feit van groote

beteekenis voor ieder onderzoeker, die niet onnutten arbeid wil verrichten.

De leider van het Centraal-Bureau te Parijs is de algemeene secretaris (thans Prof. MARIE) van het I. C. Hij wordt in zijnen arbeid bijgestaan door een Permanent Comité, thans bestaande uit de H.H. RICHARD ABEGG (Breslau), N. T. M. WILSMORE (Londen) en ERNST COHEN (Utrecht).

Nog worde er op gewezen, dat de wijze van excerpereen, die door de medewerkers in de verschillende landen behoort te worden gevolgd, is vastgelegd door het „Comité permanent”, zoodat uniformiteit is verzekerd.

Dat de uitvoering van een dergelijk omvangrijken arbeid, waarmede in de verschillende landen op 1 Januari van dit jaar een aanvang is gemaakt, belangrijke kosten met zich brengt, behoeft niet nader te worden betoogd.

Terwijl later door den verkoop van het werk een deel dier kosten zal worden gedekt, zal steeds finantieele medewerking van vele zijden noodig zijn. Het I. C. heeft zich dan ook tot de Regeeringen, Akademiën, geleerde genootschappen, industrieele ondernemingen enz. in de verschillende landen gewend met verzoek om steun, die reeds van verschillende zijden is toegezegd. Nadat de Zwitsersche Regeering en een aantal genootschappen in dat land waren voorgegaan, volgden de Deutsche Regeering, de Königl. Preussische Akademie der Wissenschaften te Berlijn, de Deutsche BUNSEN-Gesellschaft, de Oostenrijksche Regeering, die van Frankrijk, de Société de Physique, de Association de l'Ecole de Physique et de Chimie, de Studentengesellschaft te Upsala met definitieve en voorloopige toezeggingen. Ook de Nederlandsche Regeering is in beginsel bereid deze onderneming te steunen, indien onze Nederlandsche Wetenschapsgenootschappen voorgeaan. Eveneens hebben partikuliere personen reeds van hunne sympathie doen blijken, door het storten van belangrijke sommen in het fonds van het I. C.

Mogen de bovenstaande regels bijdragen tot ruime deelneming van de zijde onzer Nederlandsche Vereenigingen, welker leden de „Tables” later met eene korting van ten minste tien procent zullen kunnen verkrijgen.

Utrecht, VAN 'T HOFF-Laboratorium,
Jan. 1910.

Nederlandsche Bibliografie.

Door Prof. HOLLEMAN is op de vergadering van 3 Januari 1910 der Nederl. Chem. Vereeniging 'nog eens' de aandacht gevestigd op de voortzetting in het Chemisch Weekblad van de Bibliografie, die tot 1907 voorkomt in de Handelingen van het Nederl. Natuur- en Geneeskundig Congres.

In genoemde Handelingen loopt zij over de jaren 1891 tot en met 1906. Een lijst betreffende de jaren 1907 en 1908 ontbreekt dus. Nu lijkt het ons, dat de waarde van het geheel zeer zeker wordt verhoogd door toevoeging van de titels der in laatstgenoemde jaren verschenen verhandelingen. Met de medewerking van de schrijvers kan de samenstelling gemakkelijk geschieden.¹⁾ Wij roepen die daarom bij deze in. Het opschrijven van de titels en vindplaatsen zal voor hen geen groote bezwaren opleveren.

De omvang van de lijst zal, volgens onze schatting, niet meer bedragen dan 20 blz., indien zij gezet wordt op de wijze, zooals dit in den vorigen jaargang van dit Weekblad geschiedde. Publicatie kan in den loop van dit jaar plaats vinden op een tijdstip, waarop verhandelingen, waarvan de verschijning haast heeft, niet aanwezig zijn.

W. P. JORISSEN.

L. TH. REICHER.

Nederlandsche Chemische Vereeniging.

Aangenomen als Leden:

Dr. J. E. ENKLAAR, L. R. H. B. S. 5-j. c. te Utrecht, Maliebaan 83,
 Dr. J. D. VAN DER PLAATS, L. R.-Veeartsenijschool te Utrecht, Willem Barentzstraat 11,
 J. SMIT, chem. cand., Amsterdam, Leidschestraat 95,
 K. HOLM, apotheker b/d. Kon. Marine, Helder, Binnenhaven,
 HERMAN VAN DER WAERDEN, chem. ing., Amsterdam, Oosteinde 16.

Candidaat-Leden:

J. F. B. VAN HASSELT, T., 47 's-Gravendijkwal, Rotterdam,
 voorgesteld door: H. BAUCKE, chem. ing., Amsterdam en Dr. W. P. JORISSEN, Leiden.
 L. J. van GIJN, T., assistent aan het Leathersellers Techn. College, Londen, 178 Towerbridge Road (S. E.),
 voorgesteld door: Prof. Dr. L. ARONSTEIN, Delft en Prof. Dr. S. HOOGWERFF, Wassenaar.

¹⁾ De titels van de verhandelingen, geschreven door hen, die in die jaren in het anorg. chem. univ. lab. te Leiden werkten, vindt men reeds in de Bibliografie, voorkomend in „Het Chemisch (thans anorganisch-chemisch) Laboratorium der Universiteit te Leiden van 1859—1909”.

Adresveranderingen :

F. B. FELLINGA, Suikerfabriek „Modjo”, Soerakarta.

C. G. TH. KROEMER, p/a. N. V. Mestfabriek „Java”, Semarang.

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

Personalialia, vacatures, industrieële mededeelingen, enz.

Te Driebergen is den 2^{den} Januari overleden, in den ouderdom van 35 jaren, de Heer H. DE JONG CLEYNERT, technoloog, lid der directie van de N. V. Stoomzeepfabriek voorh. I. Bousquet & Co. te Delft. De overledene was lid der Nederl. Chem. Vereeniging.

Naar wij vernemen, heeft de Heer J. RUTTEN de hem in het buitenland aangeboden betrekking niet aanvaard.

Aan de Universiteit te Leiden is geslaagd voor het candidaats-examen in de scheikunde de Heer D. J. VAN PROOIJJE.

In de vergadering van 12 Januari van de afdeling voor werktuig- en scheepsbouw van het Kon. Instituut voor Ingenieurs hield Prof. ERNST COHEN een voordracht over de forceerziekte der metalen.

Aan de *Gemeentegasfabrieken te 's-Gravenhage* is te vervullen de betrekking van *scheikundige*, waaraan een jaarwedde van f1800.— tot f2200.— is verbonden. Vereischt wordt grondige kennis van scheikunde; kennis van het Gasbedrijf strekt tot aanbeveling. Gegadigden worden uitgenoodigd hunne stukken bij gezegeld adres in te zenden aan Burgemeester en Wethouders van 's-Gravenhage, vóór 1 Februari 1910.

Tot leden voor Nederland van de te Parijs gevestigde Commission permanente des Congrès internationaux de Photographie zijn benoemd Dr. P. H. EYKMAN en de Heer A. P. H. TRIVELLI, beiden te Scheveningen.

Het 2^{de} „Congrès international d'hygiène alimentaire et d'alimentation rationnelle de l'homme” zal van 4 tot 8 October 1910 te Brussel worden gehouden. Algemeen Secretaris is de Heer GROGNARD, 3 rue de Louvain, Brussel. Een brochure met verdere bijzonderheden is bij hem verkrijgbaar. De contributie bedraagt 20 fr.

Aan het verslag van de lotgevallen der Technische Hoogeschool te Delft in den cursus 1908/09, uitgebracht door den rector-magnificus Prof. S. G. EVERTS, c. i., ontleenen wij het volgende:

Het aantal ingeschreven studenten bedroeg 1204, waarvan voor de studie voor scheik. ing. 173. Het aantal der vrouwelijke studenten (56) is toemeneende en wel in de afd. voor scheik. ing. Sedert de stichting der T. H. werden zeven vrouwelijke scheik. ing. gediplomeerd; nog geen voor andere ingenieursvakken of voor architecte. Het reis-stipendium van den Heer A. E. KLUWER te Deventer werd toegekend aan den scheik. ing. D. VAN DER WANT. In 1909 werd het ingenieursdiploma uitgereikt aan 16 scheik. en 14 mijnbouwk. studenten.

De Stct. No. 5 bevat de statuten der Naamlooze Vennootschap Electro Zuur- en Waterstoffabriek, te Amsterdam. Doel: het langs electrischen weg vervaardigen van zuur- en waterstof, de handel in deze producten en alles wat in de ruimsten zin met de bereiding en den handel van deze producten in verband kan staan of daaraan bevorderlijk kan zijn. Duur: tot 31 December 1960. Kapitaal: f500009, verdeeld in 500 aandeelen van f1000, waarvan 100 stuks geplaatst en volgestort. Het bestuur der vennootschap is opgedragen aan 1 of 2 directeuren, onder toezicht van een raad van commissarissen, bestaande uit minstens 3 en hoogstens 5 leden.

Loodwitcommissie. De Minister van Landbouw, Nijverheid en Handel heeft de loodwitcommissie, ingesteld bij beschikking d.d. 12 September 1903 van den toenmaligen Minister van Binnenlandsche Zaken, ontbonden, onder dankbetuiging voor de door haar aan den lande bewezen diensten.

Naar de „N. R. C.” verneemt, is thans besloten tot de oprichting van de „Coöperatieve beetwortel-suikerfabriek voor Zeeuwsch- en West-Vlaanderen te Sluis”.

De aandeelen zullen f500 groot zijn en bij toetreding als lid moet f100 op een aandeel gestort worden. Zooals uit den naam der vereeniging blijkt, zullen behalve landbouwers uit Zeeuwsch-Vlaanderen, ook die uit Belgisch West-Vlaanderen kunnen toetreden.

In een der zalen van het Gebouw voor Kunsten en Wetenschappen te 's-Gravenhage hield Dr. ALPH. STEGER, privaatsdocent voor explosiefstoffen aan de Technische Hoogeschool te Delft, den 8^{sten} Januari een voordracht over de gevaren, verbonden aan het gebruik van vluchtige vloeistoffen en de middelen om deze te voorkomen.

Spr. ging uit van het bekende feit, dat zoowel voor een verbranding als voor een ontploffing zuurstof noodig is. En daar dit element in de ons omringende atmosferische lucht voorkomt, is het zaak overal, waar men een verbranding of ontploffing wil vermijden, de lucht verwijderd te houden.

Van de stoffen, die zich voor verbranding en ontploffing leenen, vroeg spr. thans alleen de aandacht van zijn gehoor voor de z.g. vluchtige stoffen, als b. v. aether, benzine, spiritus, die bij de gewone temperatuur reeds merkbaar verdampen, want het is de damp dier vloeistoffen, die het gevaar oplevert. Dit werd door spr. aangetoond met een demonstratie van benzine, die op grooten afstand van de plaats, waar ze gestort werd, door de brandende lamp werd ontstoken; alsmede door een demonstratie van de ontploffing van den ballon, die met een explosief damp-luchtmengsel was gevuld.

Morsen met benzine kan zelfs in de huishouding voorkomen, een ontplofbaar damp-luchtmengsel ontstaat in elk vat, dat aan de lucht wordt afgetapt. Behalve door inwendige explosie, kan een vat, waarin een vluchtige vloeistof wordt bewaard, door uitwendige verhitting uit elkander springen, omdat de dampspanning dan zoo groot wordt, dat de wanden er geen weerstand meer aan kunnen bieden (ketelontploffing).

Welke veiligheidsmaatregelen zijn tot nu toe genomen?

1. Men brengt, zooals dat bij mijnlampen geschiedt, een koker van metaal-gaas aan in het spongat der vaten of tanks, maar metaalgaas beveiligd niet meer, wanneer het eenigszins beschadigd is, bij sterke luchtstrooming, of wanneer het heet wordt. Demonstraties daarvan volgden.

2. Tegen de ketelontploffing dient een veiligheidsprop van gemakkelijk smeltbaar metaal, maar als die prop toevallig onder ligt en smelt, stroomt de benzine weg en brandt buiten het vat; -- of wel men maakt lichte kapconstructies, die echter goed kunnen functioneeren zonder te beletten, dat er toch groote rampen plaats hebben. Spr. gaf hierbij een demonstratie van den brand te Blexen.

Het systeem MARTINI en HÜNEKE, dat in alle gevallen absolute veiligheid biedt, berust op drie beginselen:

1. Bij het leegen van een tank of vat of bij de circulatie der vloeistoffen in een fabrieksinstallatie, wordt de lucht belet binnen te dringen;

2. Een defect aan de tank of de leidingen der installaties heeft geen verlies van vluchtige vloeistoffen, doch alleen stilstand van het bedrijf tengevolge;

3. De tank kan door het vuur niet worden verhit.

Beginsel 1 wordt meestal toegepast door de brandgevaarlijke vloeistof af te tappen of te doen circuleeren onder druk van een indifferent gas (koolzuur, stikstof e.a.).

Dat zelfs groote elektrische ontladingen dan geen explosie kunnen veroorzaken, werd gedemonstreerd.

Beginsel 2 wordt toegepast door alle leidingen drukwandig te maken en de tusschenruimte te verbinden met de gasruimte van de voorraadstank, zoodat daar dezelfde druk van hetzelfde indifferente gas heerscht. Bij breuk van de binnenbuis, de buitenbuis of van beiden, stroomt de vluchtige vloeistof eenvoudig terug naar de voorraadstank, die van de installatie steeds het laagste punt uitmaakt, en staat dus het bedrijf stil. Dit werd aangetoond door eene demonstratie daarvan aan een proefinstallatie.

Beginsel 3 wordt toegepast hetzij door de voorraadstank in den grond te graven, of door ze met een isoleerende laag te bekleeden of op andere wijze.

Met behulp van talrijke projecties werd verder aangetoond, hoe in een bepaald geval hier eenvoudigheidshalve een automobiengarage, een installatie MARTINI en HÜNCKE onder verschillende omstandigheden werkt; hoe men tijdig weten kan, dat de voorraadstank leeg raakt; hoe men dan op volkomen veilige wijze uit een transportvat de tank kan bijvullen, waarbij het vat gevuld wordt met het indifferent gas, dat uit de tank wordt gedrongen en dus meteen ook veilig blijft;

hoe de vloeistof, die men verbruikt, bij verschillende grootte van installaties wordt gemeten, teneinde een goede bedrijfscontrole te verzekeren;

hoe door het aanbrengen van diffusieafsluiters wordt voorkomen dat, wanneer de geheele bovengrondsche installatie mocht vernield zijn, een ontplofbaar damppluchtmengsel in de tank wordt gezogen, welke mogelijkheid door een proef werd aangetoond;

hoe het systeem MARTINI en HÜNCKE ook kan toegepast worden op tankwagens, tankschepen en motorbootjes, bij het vullen van automobielen, zooals hier te lande reeds op verschillende plaatsen geschiedt (het eerste bij den heer B. M. H. VAN RIJCKEVORSEL te 's-Gravenhage), enz.

Dan volgden bij wijze van voorbeelden uit de industrie, lichtbeelden van een drogisterij, waar het systeem M. en H. voor meerdere brandgevaarlijke vloeistoffen tegelijk wordt toegepast en van een chemische wasscherij, waarbij er nog op gewezen werd, dat het gevaar van explosie of brand door het inslaan van den bliksem bij het systeem M. en H. ook uitgesloten is.

Ten slotte werd medegedeeld, dat het systeem M. en H. of een dat gelijke veiligheid biedt, onlangs door de Deutsche politie is voorgeschreven bij het transporteeren van benzine op den Rijn, en dat alle Rijnsoeverstaten, Nederland inclusief, dit voorschrift met 1 April a.s. zullen overnemen.

(Naar een verslag in de „N. R. Ct.”)

Ontvangen boeken, brochures, enz.

Ons orgaan. Tijdschrift uitgegeven door de Algemeene Nederlandsche Pharmaceutische Studenten-Vereeniging. Hoofdredacteur a. i.: W. C. KIMMJSER, Amsterdam. Mede-redacteurs: J. A. KONING, Mej. A. M. Bos en F. H. BACKER. Administrateur: J. H. BOOM EZN., Utrecht. Uitgave: Stoomdrukkerij „Oldambt”, Winschoten. 1^e Jaarg. No. 1, 10 Jan. 1910. Prijs per jaargang fr. p. p. f2.—. Losse nummers per stuk f0.25.

Adres der Redactie: Bosboom Toussaintstraat 53b, Amsterdam; Adres der Administratie: Schröder v. d. Kolkstraat 6, Utrecht.
Aanteekeningen omtrent nieuwe instrumenten en apparaten, N. V. Fabr. en Mag. van Wetensch. Instr. v.h. J. C. TH. MARIUS, Utrecht.

Ingekomen verhandeling.

ERNST COHEN en H. R. KRUYT, Een verbeterde vorm van het kadmium-normaalelement.

Errata.

Blz. 15 (inhoudsopgaaf), staat: A. J. ULTÉE, lees: Dr. A. J. ULTÉF.
 „ 41, regel 7 v.o. staat: FILLIPPO, lees: FILIPPO.

Correspondentie.

d. K. te L. vraagt: „Wie kan een middel aan de hand doen of een apparaat noemen, waarmee men glaswerk duidelijk van nummers kan voorzien. Ter nadere toelichting deel ik mede, dat etsinkt niet voldoet en een diamant te veel krast”.

* *

Lid v. h. Bataafsch Genootschap. Ja, in het Chem. Jaarb. 1910–1911 zal een portret van wijlen Dr. BREMER worden opgenomen.

Wij maken van deze gelegenheid tevens gebruik om mede te deelen, dat ook van wijlen Dr. GRESHOFF in dat boekje een portret zal verschijnen.

* *

Lid N. C. V. te A. Dat U „in den geest van vele lezers van het Chemisch Weekblad” spreekt, door opname te verzoeken „van vele verzamelreferaten en voordrachten, zooals bijv. die van Prof. LORENTZ en de H. H. MONTAGNE, DE VRIES en WOUDESTRA” geven wij U dadelijk toe, want „in dien geest” ontvingen wij reeds menige opmerking, hetzij mondeling of schriftelijk. De redactie is dan ook „diligent” in deze.

* *

W. te W. Gaarne geven we uitvoering aan Uw voorstel, in het register van dezen en volgende jaargangen op te nemen de titels van de verhandelingen, die uit de Verslagen der Kon. Akad. v. Wetensch. worden gerefereerd.

* *

S. te U. Ook aan Uw voorstel, de titels der aangekondigde boeken in het register op te nemen, zullen wij zoodanig voldoen, dat wij deze in een afzonderlijke lijst zullen opnemen.

* *

Mededeelingen, waarvan met het oog op prioriteit of andere redenen een snelle opname wordt gewenscht, worden — indien zij slechts een paar bladzijden bestaan en uiterlijk des Maandags bij de Redactie inkomen — in de aflevering van den eerstvolgenden Zaterdag opgenomen. Begrijpelijkerwijs mogen zij geen figuren bevatten en geen aanleiding geven tot veel en moeielijke correctie.

* *

Hun, die voornemens zijn een verhandeling in te zenden, wordt verzocht naar beknoptheid te streven.

* *

Met het oog op het vermijden van extra-correctie-kosten is het noodig de manuskripten geheel gereed voor den zetter te zenden en die woorden, welke voor den zetter als vreemd kunnen worden verondersteld, duidelijk te schrijven.