

CHEMISCH WEEKBLAD.

ORGAAN VAN DE NEDERLANDSCHE CHEMISCHE VEREENIGING.

No. 7.

17 Februari 1917.

14^e Jrg.

INHOUD: Mededeelingen van het Algemeen Bestuur der Nederlandsche Chemische Vereeniging. — Mededeeling over boek aankondigingen. — Dr. J. W. TERWEN, De allotropie van phosphorus. — Boek aankondiging. — Personalialia, vacatures, industriële mededeelingen, enz. — Vraag en aanbod. — Ingekomen verhandeling. — Correspondentie. — Ingezonden.

Mededeelingen van het Algemeen Bestuur der Nederlandsche Chemische Vereeniging.

Aangenomen als Leden:

Mej. D. VAN STOLK, scheik. ing., Statensingel 77, Maastricht.
W. MEYER CLUWEN, scheik. ing., scheik. ing. a/d. Gemeente-gasfabriek te Arnhem, Rijnstraat 54.
Dr. E. H. BÜCHNER, Reguliersgracht 21, Amsterdam,

Candidaat-leden:

ALBERIK DESWARTE, directeur der N. V. tot het vervaardigen van chemische producten „Chemica”, Naarden,
voorgedragen door Dr. H. C. PRINSEN GEERLIGS en P. FERMAN.
A. BOONSTRA, directeur v. h. Station voor Bakkerijen Maalderij, Wageningen,
voorgedragen door W. BAL en Dr. G. L. VOERMAN.
Dr. G. J. IJSSEL DE SCHEPPER, Sluiskade 32, Almelo,
voorgedragen door Dr. J. W. TERWEN en Dr. J. F. L. REUDLER.
CL. G. DRIESSEN, cand. scheik. ing., Zuidwal 7a, Delft,
voorgedragen door Dr. P. A. DRIESSEN en Dr. W. P. JORISSEN.

Adresverandering:

E. J. G. SCHERMERHORN, techn. stud., Laan van Overvest 50, Hof van Delft.
J. G. Pouw, scheik. ing., Paraffinefabriek der Dordtsche Petroleum-Mij.,
Badhuisweg 3, Amsterdam.
Dr. C. J. VAN NIEUWENBURG, scheik. ing., Kerkstraat A 203, Leerdam.
A. CATS, scheik. ing., bedrijfsing. N. V. Lyempf, Vredeman de Vriesstraat 50,
Leeuwarden.

Dr. P. J. MONTAGNE, *Secretaris*,
Schelpenkade 46, Leiden.

Boek aankondigingen.

Niettegenstaande de zorg, die aan de rubriek „Boek aankondigingen” wordt besteed, is zij niet volledig. Menigeen zal dan ook een boek op chemisch of verwant gebied hebben aangeschaft, dat niet in genoemde rubriek is besproken. Nu kan het bekend zijn met den titel van of een oordeel over zoo'n werk ook voor anderen van veel belang zijn. Bezitters van in de laatste twee of drie jaren verschenen doch niet aangekondigde boeken wordt daarom dringend verzocht een beknopte aankondiging te willen inzenden. In de inhoudsopgaven der jongste jaargangen vindt men lijsten van de besproken boeken. Ondergeteekende is bovendien bereid op te geven, of een boek al of niet besproken is.

W. P. JORISSEN.

DE ALLOTROPIE VAN PHOSPHORUS¹⁾

DOOR

J. W. TERWEN.

Gaan we na, wat er van den phosphorus bekend was, toen in 1901 het 1^e deel van BAKHUIS ROOZEBOOM's „Die heterogenen Gleichgewichte vom Standpunkte der Phasenlehre" verscheen, en wat ersindsdien is gedaan om tot een meer volledige kennis van de allotrope vormen van dit element te geraken, dan blijkt een uiteenzetting van de resultaten dier onderzoekingen hier alleszins op haar plaats.

Het overzicht over de stabiliteit en samenhang der verschillende fasen eener in verschillende allotrope toestanden voorkomende stof wordt, zooals bekend, in hooge mate verduidelijkt door het volledige druk-temperatuur-diagram dier stof.

Het door BAKHUIS ROOZEBOOM gegeven diagram voor den phosphorus (fig. 1, zie ook Heter. Gleichgew. I, 170) geeft rekenschap van het bestaan van 2 vormen: *witten* en *rooden* P, en hoewel de bestaande metingen van de dampspanningen²⁾ daar niet direct het recht toe

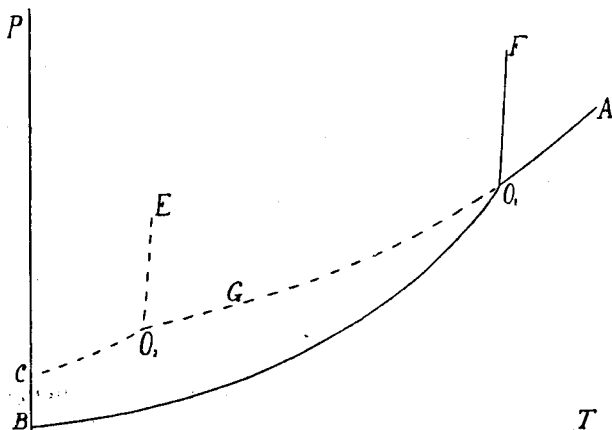


Fig. 1.

BO₁ : roode P + damp; O₁A gesmolten roode P + damp;
CO₂ : witte P + damp; O₂GO₁ gesmolten witte P + damp;
O₁O₂ de metastabiele voortzetting van AO₁.

¹⁾ Voordracht gehouden te Enschede voor den Twentschen Chemischen Kring op 22 Nov. 1916.

²⁾ De dampspanningslijnen v. d. gesmolten witten P en den vasten rooden P waren door TROOST en HAUTEFEUILLE (Heter. Gl. I 169; Ann. chim. phys. [4] 24, 129 (1871)) gedeeltelijk bepaald, de eerste tot 511°, hetgeen zeker niet

gaven, nam Roozeboom aan, dat de gesmolten witte P niet anders was dan onderkoelde gesmolten roode, zoodat het P-T-diagram het karakter heeft van dat eener monotrope stof. Hiervóór pleitte o. a. het feit, dat gesmolten roode, evenals gesmolten witte P, kleurloos is. Het zal later blijken, dat het oog van den genialen Roozeboom juist heeft gezien, maar de proefnemingen, die hiervoor noodig zijn geweest, waren verre van gemakkelijk en zeer tijdrovend, en schenen in den beginne zelfs tot een tegengesteld resultaat te zullen leiden. De verschillende opgaven in de litteratuur over andere modificaties van den P waren zoo weinig zeker, dat B. Roozeboom het beter achtte, ze niet in zijn beschouwingen op te nemen.

Zoo is gebleken, dat de zoogenaamde zwarte P, welke zich volgens versch. onderzoekers soms door plotselinge afkoeling van witten P zou vormen, niet bestaat, en heeft ook de helroode P van Schenck zich niet als een aparte modificatie kunnen handhaven. De *violet* P van Hittorf¹⁾ echter, ook wel de metallische of gekristalliseerde P genoemd, verkregen door kristallisatie uit gesmolten lood, scheen inderdaad een nieuwe modificatie te zijn, en wel de bij gewone temp. bestendigste vorm, aangezien haar dampspanning lager gevonden werd dan die van den rooden P. Het soortel.gew. was hooger. Met dezen violetten P scheen identiek te zijn de later door Jolibois verkregen *pyromorphe* P, ontstaan door verhitting van rooden P met 0.2 % jodium gedurende ongev. 100 uur op 420°.

In 1909 en 1910²⁾ bepaalde Jolibois dampspanningslijnen van gesmolten witten P tot 312°, van rooden P tot 415° en van pyromorphen (violetten) P tot 480°, welke laatste onder die van den rooden gevonden werd.

Door de moeilijkheden en het gevaar aan deze onderzoekingen verbonden werden de bepalingen niet tot hooger temp. voortgezet. Door extrapolatie, door Jolibois uitgevoerd, zouden de lijnen voor rooden en violetten P elkaar bij 460° snijden, welke temp. het overgangspunt zou beteekenen, waar beneden de violette, waarboven de roode P bestendig zou zijn. Het door extrapolatie gevonden snijpunt der dampsp lijnen v. gesmolten witten en vasten rooden P zou bij 610° liggen. Reeds in 1871 en '72 had Lemoine³⁾ echter opgemerkt, dat bij

juist kan zijn, aangezien reeds ver beneden die temp. de smelt vlug in „rooden P” overgaat, de tweede tot 577°. De gevonden dampspanningen verschillen echter aanmerkelijk van de later door Smits en Bokhorst gevondene.

¹⁾ Pogg. Ann. 126, 193 (1865).

²⁾ Compt. rend. 149, 287 (1909); Ibid. 151, 382 (1910).

³⁾ Ann. chim. phys. [4] 24, 129 (1871); Ibid. 27, 289 (1872).

den overgang van gesmolten witten in vasten rooden P bij hooge temp. de drukking zeer langzaam daalde tot een constante waarde en dat de aldus verkregen dampsp. *dezelfde* was als die van den metallischen P van HITTORF, LEMOINE, PEDLER en CHAPMAN beschouwden dan ook den rooden P als identiek met den violetten.

Na deze verre van beslissende en met elkaar in strijd zijnde waarnemingen dringen zich vooral de twee volgende vragen op:

1°. Zijn de violette en de roode P inderdaad 2 verschillende modificaties met een overgangspunt bij ongev. 460° ?

2°. Is de dampspanningslijn O_2G van den gesmolten witten P werkelijk het verlengde van die van den gesmolten rooden (eventueel violetten) P O_1A ? m. a. w. mogen we den gesmolten witten P beschouwen als onderkoelden gesmolten rooden (event. violetten)?

Pas na beantwoording dezer vragen kan blijken of het verband tusschen de P-modificaties al of niet wordt aangegeven door het diagram van BAKH. ROOZEBOOM. Dit onderzoek is nu ter hand genomen door SMITS en zijn leerlingen, het vóóronderzoek met DE LEEUW en TERWEN, de latere definitieve experimenten met BOKHORST¹⁾, en het zijn vooral laatstgenoemde onderzoekingen, die definitief het antwoord op bovenstaande vragen hebben gegeven. Tevens hebben zich daarbij vele verschijnselen voorgedaan, die tot een dieper inzicht in het wezen der allotropie in het algemeen aanleiding gaven en een grooten steun vormden voor de theorie der allotropie van SMITS.

Zijn roode en violette Phosphorus twee verschillende modificaties?

Door onderzoekingen van TROOST en HAUTEFEUILLE bleek een hoogst eigenaardige eigenschap van den rooden P te zijn, dat het soortel.gew. afhankelijk is van de temperatuur, waarbij hij uit witten bereid is, en wel hooger naarmate de temp. hooger was geweest. Ze vonden waarden van 2.15 tot 2.34 en beschouwden die praeparaten met verschillende dichtheden als evenzoovele modificaties. Deze uitkomsten gaven echter aan COHEN en OLIE²⁾ aanleiding, den rooden P niet als een aparte modificatie te beschouwen, maar als een oplossing van verschillende hoeveelheden witten in violetten P, welke laatste twee dan de eenige reële modificaties zouden zijn.

Hoewel deze opvatting in staat is vele eigenschappen te verklaren zal laten blijken, dat ze verre van volledig is, omdat ze juist geen rekenschap kan geven van het toentertijd nog niet bekende, maar

1) Diss. Amsterdam 1915; Zeitschr. f. physik. Chem. 91, 249 (1916).

2) Chem. Weekbl. 6, 81 (1909).

later door SMITS en DE LEEUW en SMITS en BOKHORST experimenteel aangetoonde feit, dat noch de witte, noch de violette P mag beschouwd worden als bestaande uit één bepaalde molecuulsoort, maar integendeel ieder dezer modificaties nog weer opgevat moet worden als bestaande uit 2 of meer molecuulsoorten, die met elkaar in innerlijk evenwicht verkeerren.

Volgens de dampsp.⁴bepalingen van JOLIBOIS zou het antwoord op de boven deze afdeeling gestelde vraag bevestigend moeten luiden. Het overgangspunt violette-roode P zou liggen bij 460° . Aangezien het echter zeer de vraag was, of bij de bepalingen van JOLIBOIS de phosphorus voldoende lang bij een zelfde temp. wasgehouden, vóórdat de dampspanning werd afgelezen, m. a. w. of bij elke bepaling de tijd wel lang genoeg was geweest voor het bereiken van den stabielen toestand, mocht het betwijfeld worden of de dampsp lijnen v. d. rooden en violetten P, door JOLIBOIS gegeven, inderdaad evenwichtstoestanden aangeven.

Daarom verzocht Prof. SMITS mij in 1912 te onderzoeken, of uit de dampsp. lijn van violetten P al of niet het bestaan van een overgangspunt bij $\pm 460^{\circ}$ volgde. Nog vóór dat definitieve resultaten verkregen waren werd door mijn vertrek uit Amsterdam het onderzoek door BOKHORST voortgezet. Aangezien de proeven gedaan moesten worden bij hooge temperatuur en hoogen druk, en P dan inwerkt op elke afsluitvloeistof voor den manometer, werd gebruik gemaakt van een in 1911 door JACKSON uitgedachten *glasveermanometer*. Deze bestaat uit een dunwandig langwerpig hardglazen vaatje *a* (fig. 2), waarvan de eene zijde na verwarming ingezogen is en het einde een langen massieven glasnaald *b* draagt. Binnen in dezen manometer wordt de te onderzoeken stof (phosphorus) gebracht. Door temp. verhooging zal de druk toenemen, waardoor de glasnaald naar links zal uitwijken. Door nu in de ruimte rondom *a* een gas, b.v. stikstof of kooldioxyde toe te laten of te persen kan de naald weer in zijn evenwichtsstand gebracht worden. De druk van het gas in de buitenruimte wordt afgelezen met behulp van drie voor steeds hooger en druk ingerichte manometers. Een dergelijke manometer kan zeer gevoelig gemaakt worden. Hoe dunner de glaswand van het vaatje *a* is, des te meer zal de naald uitwijken door een zeker drukverschil binnen en buiten; maar daarmee gaat natuurlijk gepaard een groote breekbaarheid, zoodat angstvallig de druk buiten bijna gelijk gehouden



Fig. 2.

moet worden aan den druk binnen. Dit is dan ook de reden, waarom de proefnemingen in den beginne dikwijls mislukten.

In het vaatje *a* werd viol. P gebracht, verkregen door witten P met een spoor I langen tijd op 300° te houden. De opwarming geschiedde in een bad van KNO_3 en NaNO_2 , waarin een roerder op en neer bewogen werd. De temp. werd gemeten met een Pt-PtRh-thermo-element. Na de temp. telkens eenigen tijd constant gehouden te hebben, werd de drukking afgelezen. Het resultaat was, dat in de dampsp.lijn bij 450° bij een druk van 3.9 atm. inderdaad een knik scheen voor te komen, een bevestiging dus van de resultaten van JOLIBOIS ¹⁾. Toen echter later door SMITS en BOKHORST dit overgangspunt aan een nauwkeuriger onderzoek werd onderworpen, bleek de knik in de dampsp.lijn v. d. viol. P niet veroorzaakt te worden door een werkelijken overgang in een andere modificatie, maar door een evenwichtsinstelling, waarvan de snelheid pas merkbaar wordt bij temperaturen boven 450° . SMITS en BOKHORST bereidden n.l. 3 praeparaten van viol. P, welke zij geruimen tijd bij hooger temp. resp. 375° , 400° en 550° hielden.

Aangezien zich bij afkoeling witte P uit den damp afzet, werd het verkregen product achtereenv. met zwavelkoolstof, ammoniak en abs. aether uitgetrokken en in vacuo boven phosphorpentoxyde gedroogd. Hoogst merkwaardig en voor de kennis van den P van het grootste belang is nu, dat de dampsp.lijn des te lager lag, naarmate de temp., waarop de P vooraf gehouden was, hooger was geweest. Hieruit volgt n.l., *dat de violette P bij voldoende hooge temp. een merkwaardige inwendige omzetting ondergaat*. Het is nu dan ook niet meer te verwonderen, dat bij de eerste proeven, waar dampspanningen bepaald werden met viol. P, die bij 300° gemaakt was, waarden gevonden werden, die door latere proeven bleken te hoog te zijn geweest. De nieuwere bepalingen leverden dan ook geen knik bij 450° , doch een volmaakt vloeiende curve.

De verklaring der vroeger gevonden knik moet nu daarin gezocht worden, dat bij het opwarmen ongev. bij 450° de snelheid, waarmee de inwendige evenwichtsinstelling plaats greep, merkbaar werd, welke overgang in den stabielere toestand met dampdrukvermindering gepaard gaat. De lijn steeg daarom van 450° af minder snel, dan ze zonder dien overgang zou gedaan hebben, waardoor in de kromme een knik scheen te ontstaan. Experimenteel werd door SMITS en BOKHORST deze opvatting op de volgende wijze bevestigd: Van een

¹⁾ Mijn diss. Amst. 1913.

praeparaat violetten P, dat *niet* eerst met zwavelkoolstof was gezuiverd, werd de dampsp.lijn bepaald; tot 442° werd ze veel hooger gevonden dan die v. d. stabielen viol. P, maar nadat bij 442° de temp. eenigen tijd constant gehouden was begon de druk plotseling te dalen, welke daling eenige uren aanhield, tegen het einde zeer langzaam en ten slotte onmerkbaar werd. De druk was van 2.99 tot 2.21 atm, gedaald, welke laatste waarde goed overeenkomt met die v. d. *wel* met zwavelkoolstof gezuiverden viol. P. De conclusie ligt voor de hand: de geringe hoeveelheid witte P, die nog in het praeparaat aanwezig was, veroorzaakte een te hooge dampsp. Pas bij 442° had de omzetting in den stabielen toestand met voldoende groote snelheid plaats. In verband hiermede is het duidelijk, dat in de techniek, waar roode P verkregen wordt uit witten door verhitten tot slechts 300° , het eindproduct geen stabiele toestand voor kan stellen. Dat de omzetting bij temperaturen beneden 450° zoo langzaam plaats heeft, is ongetwijfeld daaraan toe te schrijven, dat de overgang van witten P in violetten zeker gepaard gaat met een diep ingrijpende verandering, waarbij naast een physische een aanzienlijke chemische omzetting plaats heeft; ook dit zal later nog duidelijker blijken.

Vlug is het resultaat vermeld, maar vele moeilijkheden moesten overwonnen worden, vóórdat de fraaie vloeiende dampsp.lijn v. d. viol. P over haar geheele lengte bepaald was. Maar het resultaat was zeker: een overgangspunt roode-viol. P bestaat *niet*.

Voor de eenige bestendige phosphormodificatie gebruiken SMITS en BOKHORST den naam *violetten Phosphorus*. Het verschil in kleur der verschillende praeparaten hangt in hooge mate van de fijnheid af. Alle praeparaten, gewreven in de hals van een stopflesch kregen dezelfde vaal-oranje kleur.

Is gesmolten witte P op te vatten als onderkoelde gesmolten violette P?

De opvatting van BAKHUIS ROOZEBOOM, welke een positief antwoord op deze vraag inhield, was, zooals reeds gezegd, niet zoozeer gebaseerd op experimenteele feiten als wel op theoretische beschouwingen, volgens welke de P zich zou gedragen als andere monotrope stoffen.

En indien er in het groote temperatuurtraject van $\pm 300^{\circ}$ af (tot waar de dampspanningen v. d. gesmolten witten P met eenige mate van betrouwbaarheid te bepalen waren) tot $\pm 600^{\circ}$ (smeltp. v. d. viol. P) niets bijzonders gebeurt, is deze opvatting ook rationeel.

Maar de groote vraag is: gebeurt er werkelijk niets bijzonders? Vanzelf sprekend is dit geenszins. Gaan we n.l. na, hoe het gesteld is

met een stof, die zich in vele opzichten gedraagt als de phosphorus, en die ook volgens B. Roozeboom daar groote overeenkomst mee vertoont, n.l. het *cyaan*, dan blijkt, dat daar op dezelfde vraag: „is gesmolten cyaan te beschouwen als onderkoeld gesmolten paracyaan?” het antwoord *negatief* moet luiden: De stabiliteitsverhoudingen liggen daar n.l. zóó: paracyaan is altijd de bestendige vorm (evenals viol. P), cyaan is altijd onbestendig (evenals witte P) en heeft een smeltpunt van $-27^{\circ}.92$ ¹⁾).

Echter is gebleken, dat vloeibaar cyaan *kritisch* wordt bij $126^{\circ}.55$, dat is bij een temp. veel lager dan het smeltp. van paracyaan; dit ligt n.l. zóó hoog, dat het wegens ontleding in C en N niet bereikt kan worden.

En dit *kritisch worden* van het *metastabiele* gesmolten cyaan is juist het bijzondere. En het was door de groote gelijkenis, die er bestaat tusschen de stabiliteitsverhoudingen der P- en CN-modificaties, dat het vermoeden rees, dat ook de dampsp.lijn v. d. gesmolten witten P in een kritisch punt zou eindigen als de overgang in violetten P eens uitbleef. Uit bepalingen v. d. oppervlaktetension, door ASTON en RAMSAY ²⁾ verricht, scheen te volgen, dat de gesmolten witte P bij ongev. 422° kritisch zou worden. Mocht dit inderdaad het geval zijn, dan zou dus bij die temp. de dampsp.lijn v. d. gesmolten witten P afgebroken worden (K_1 in fig. 3) en dus niet het metastabiele verlengde kunnen zijn v. d. dampsp.lijn v. d. gesmolten viol. P.

Maar dan rijst direct de vraag: hoe is het dan gesteld met de metastabiele voortzetting van laatstgenoemde lijn? En het eenige antwoord daarop scheen te zijn: bij onderkoeling van gesmolten viol. P moet ook hier een kritisch punt bereikt worden (K_2 in fig. 3). Phosphorus zou zich in dat geval gedragen als het stelsel aether-anthrachinon. Of dit nu werkelijk het geval is, kon experimenteel wellicht op 2 manieren worden uitgemaakt: 1°. door te trachten één v. d. kritische punten K_1 of K_2 of beide te verwezenlijken, 2°. door de dampsp.lijnen v. d. gesmolten witten en gesmolten viol. P nauwkeurig te bepalen en te zien, of het al of niet 2 stukken van één lijn zijn.

De eerste methode leidt, in ieder geval wat betreft K_1 , tot een negatief resultaat. Het voortzetten van de dampsp.bepalingen v. d. gesmolten witten P tot hooger temp. wordt onmogelijk gemaakt door den overgang in viol. P. Een remmende invloed voor deze reactie,

¹⁾ Mijn diss.; Zeitschr. f. physik. Chem. **91**, 485 (1916).

²⁾ Journ. Chem. Soc. **65**, 173 (1894); ABEGG, Handbuch III, 374.

een negatieve katalysator, is niet bekend. Voor het bestaan echter van K_2 scheen in den beginne een merkwaardig verschijnsel te pleiten. Reeds Stock en Gomolka¹⁾ n.l. hadden opgemerkt, en deze proeven zijn door mij vele malen met steeds hetzelfde resultaat herhaald, dat

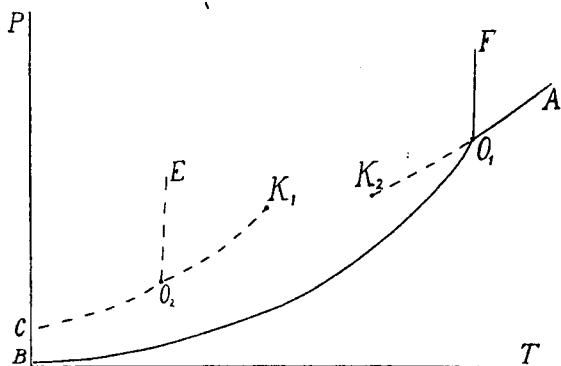


Fig. 3.

indien viol. P in een klein dichtgesmolten buisje gesmolten werd, en vervolgens in de lucht afgekoeld, na bepaalde onderkoeling de *heele massa*, ook de gasvormige P, *plotseling* vast werd, welk vast worden gepaard ging met een duidelijk in de hand waarneembare *schok*, indien het buisje, opgehangen met een koperdraadje aan een staafje, werd vastgehouden.

Hoewel van een kritisch worden niets kon worden gezien, was dit schokverschijnsel zoo typisch, dat het toch in ieder geval op iets bijzonders scheen te wijzen.

Dat bijzondere zou dan kunnen zijn, dat de door onderkoeling toch al metastabiele toestand door het bereiken v. d. kritische temp. nog des te moeilijker bestaanbaar werd en plotseling in den bestendigen toestand overging. Echter is later gebleken, dat dit verschijnsel anders verklaard moet worden; toch heb ik niet na willen laten, het te vermelden, omdat het een van de vele gedragingen van den phosphorus weergeeft, die het er in den beginne op schenen aan te leggen, de oplossing van het probleem in verkeerde banen te leiden, te meer daar ook de 2^e methode van onderzoek, de bepaling van de dampsp lijnen O_2G en AO_1G (fig. 1) hetzelfde resultaat schenen op te leveren.

Dampspanningsbepalingen van gesmolten witten phosphorus.

De eerste bepalingen werden met den reeds besproken glasveer-

1) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 42, 4510 (1909).

manometer verricht en voortgezet tot 338°. Ze leverden een kromme, die met behulp van de formule

$$\log p = -\frac{A}{T} + B \log T + C$$

geëxtrapoleerd tot het smeltpunt v. d. viol. P (589°.5) een druk aanwees van ruim 250 atm. Aangezien de dampsp. v. d. gesmolten viol. P bij die temp. slechts 48 atm. bedraagt, scheen uit deze bepalingen inderdaad de onmogelijkheid voort te komen, dat beide lijnen stukken zouden zijn van één en dezelfde dampspanningslijn. Gedurende de bepalingen echter gaat de witte P over in viol. P *onder warmte-ontwikkeling* en aangezien de thermometer zich niet in den phosphorus, maar in het opwarmingsbad bevond, was het best mogelijk, dat de temp. v. d. P aanmerkelijk hooger was dan de afgelezene, zoodat een hoogere druk werd gemeten, dan de bij de afgelezen temp. passende.

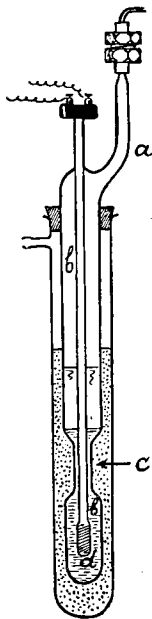


Fig. 4.

Bovendien brak de manometer herhaaldelijk door de vlugge temperatuur- dus druk-stijging. Deze bezwaren zijn ten slotte overwonnen door SMITS en BOKHORST door de dampsp. te bepalen volgens de dynamische methode met behulp van een toestelletje in fig. 4 afgebeeld. De buitenbuis bevat stearinezuur (opwarmingsbad), de binnenbuis gesmolten witten P, waarboven een laag stearinezuur; in den phosphorus bevindt zich de weerstandsthermometer. De druk, waarbij de phosphorus moet koken, kan met behulp van kooldioxyde geregeld worden.

* De bepalingen konden voortgezet worden tot 409°.3, waarbij de druk 7.36 atm. bedraagt.

Dampspanningsbepalingen van gesmolten violetten phosphorus.

Hiervoor werd gebruikt de methode met den glasveermanometer, welke gedeeltelijk gevuld werd met viol. P; en inderdaad gelukte het hiermede zeer nauwkeurige dampspanningen te bepalen tot de temp. van 634°, een verrassend resultaat als men bedenkt, dat het hard-glazen apparaat bij die temperatuur den daar heerschenden druk van 58 atm. uithield. En bovendien was voor deze proefnemingen van groot belang, dat de gesmolten viol. P sterk onderkoeld kon worden, en zoodoende dampspanningen bepaald konden worden tot 504°, d.i. 85° onder het triplepunt.

Als snijpunt met de dampsp lijn v. d. vasten viol. P werd gevonden 589°5 en 43.1 atm.

Bij de kritische temp. v. gesmolten viol. P, door WAHL.¹⁾ in een kwartsbuis gevonden bij 695°, wordt door extrapolatie uit de gevonden dampsp lijn een krit. druk van 82.2 atm. berekend.

Resultaat.

Fig. 5 geeft de gevonden dampsp lijn van gesmolten witten en gesmolten viol. P. Reeds uit deze figuur blijkt, dat het twee deelen zijn

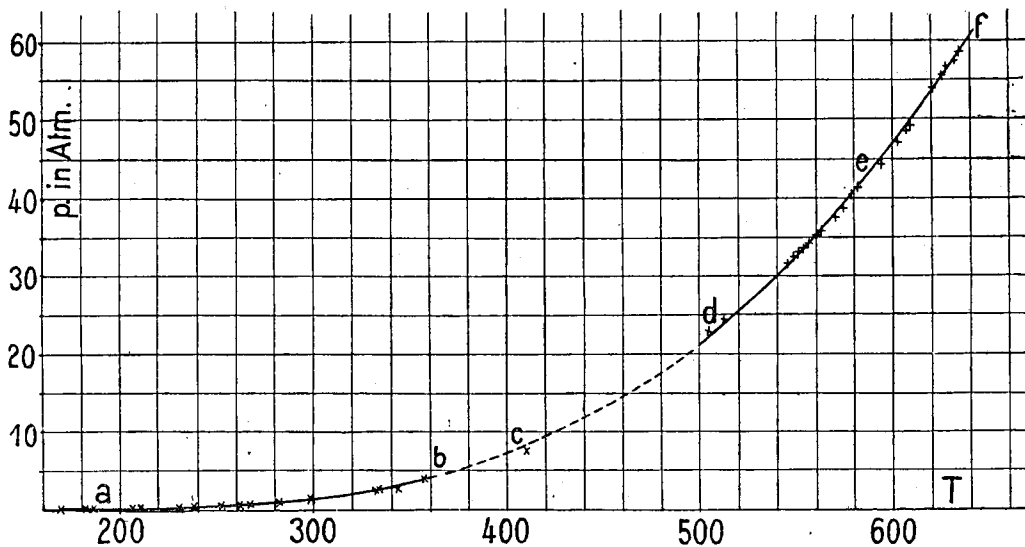


Fig. 5.

van één en dezelfde lijn. Nauwkeuriger nog is dit door S. en B. nagegaan, door te zien, of voldaan wordt aan de voorwaarde, dat voor beide deelen v. d. lijn dezelfde vergelijking

$$\frac{d \ln p}{dT} = \frac{Q}{RT^2}$$

geldt, waarin Q als functie v. d. temp. wordt voorgesteld door $Q_0 + \alpha T$. Dit bleek werkelijk het geval te zijn.

Hiermede is dus blijkbaar ten koste van veel tijd en na vele mislukkingen een *bevestigend* antwoord gegeven op de vraag: is gesmolten witte P op te vatten als onderkoelde gesmolten viol. P?

Uit dit resultaat blijkt dus: 1°. dat de berekening v. d. krit. temp. van gesm. witten P door ASTON en RAMSAY tot een foutieve uitkomst heeft geleid, 2°. dat het schokverschijnsel, het eerst door STOCK en

¹⁾ Meddelanden fran Finska Kemistsamfundet 1913, 3.

GOMOLKA waargenomen, niet te wijten kan zijn aan een kritisch worden v. d. onderkoelden gesmolten viol. P, maar eenvoudig toegeschreven moet worden aan het voorkomen van een sterk uitgesproken maximum in het kernaantal bij een zekere mate van onderkoeling.

De phosphorus in het licht van de theorie der allotropie van SMITS.

Het essentieele van de theorie der allotropie van SMITS¹⁾ is, dat elke phase van een allotrope stof bestaat uit minstens 2 met elkaar in innerlijk evenwicht verkeerende molecuulsoorten, welk evenwicht zich meer of minder verschuiven zal door verandering van temperatuur of druk. Een dergelijke evenwichtsverschuiving zal invloed hebben op alle physische constanten dier phase. Gelukt het dus b.v. bij een bepaalde temp. gedurende eenigen tijd een inwendige samenstelling — hoewel metastabiël — te behouden, welke eigenlijk behoort bij een andere temp., b.v. door plotselinge verandering van temp. of onttrekking van een v. d. molecuulsoorten, en blijkt de aldus verkregen stof andere physische constanten te bezitten dan de stabiele evenwichtstoestand, dan is daarmee een groote steun verkregen voor genoemde theorie. Zoowel de witte als de violette P nu gedraagt zich inderdaad zooals deze theorie doet verwachten. De eerste proefnemingen hierover werden verricht door SMITS en DE LEEUW²⁾ met terdege gezuiverden witten P. In een volkomen luchtledige ruimte werd door langzame opwarming en afkoeling het smeltpunt nauwkeurig bepaald en bij 44°.1 gevonden. De temp. werd bepaald met behulp v. e. weerstandsthermometer, welke zich in den P bevond. Werde nu echter de gesmolten P van 100° af plotseling afgekoeld, dan bleek het mogelijk, nog boven de 44° — door plaatselijke aanraking met een stukje vast koolzuur — den P te enten, zoodat kristallisatie intrad en de temp. nog opliep tot zelfs 46°. Dit verschijnsel wordt in het licht v. d. theorie der allotropie duidelijk. Door de vlugge afkoeling kon de innerlijke evenwichtsinstelling in den gesmolten P de temperatuur niet volgen, zoodat bij de lagere temp. een onderlinge verhouding der molecuulsoorten bleef bestaan, welke eigenlijk behoort bij een hooger temp. Het stolpunt van het molecuulmengsel in *die* verhouding moet dus anders gevonden worden dan dat van het mengsel in stabiel evenwicht.

Men zal wellicht verwachten, dat een dergelijke stof wegens haar minstens binair karakter niet een stolpunt, maar een stoltraject zal

¹⁾ Chem. Weekbl. 7, 79 en 155 (1910); Versl. Kon. Akad. v. Wet. 11 Apr. 1910.

²⁾ Versl. Kon. Akad. v. Wet. 11 Jan. 1911.

vertoonen. Inderdaad wordt dan ook, afhankelijk van de inrichting der proef een traject waargenomen. Bij *langzaam* werken zal zich gedurende het stollen of smelten het innerlijke evenwicht in beide fasen kunnen instellen, zoodat een *stolpunt* gevonden wordt; bij *snel* werken is voor de innerlijke evenwichtsinstelling de tijd te kort: door het ontstaan van een 2^e phase uit de 1^e (welke verschillende samenstelling hebben) verandert de molecuulverhouding in de 1^e phase; kan deze door innerlijke evenwichtsinstelling niet vlug genoeg tot de oorspronkelijke waarde teruggebracht worden, dan verandert het stol- of smeltpunt. Zoo werd bij de snelle afkoelingsproeven van witten P waargenomen, dat na enten de temp. wel opliep b.v. tot 46°, maar daarna snel, later langzaam daalde, doordat zich gedurende het vast worden het verbroken innerlijke evenwicht herstelde. Bij violetten P is het smelttraject veel gemakkelijker aan te toonen, omdat daar blijkbaar het verschil in samenstelling van de vaste stof en de vloeistof (deze is kleurloos!) zeer groot is; de moleculen moeten bij de evenwichtsinstelling een ingrijpende verandering ondergaan, hetgeen met betrekkelijk geringe snelheid plaats heeft. Slechts indien de viol. P in tegenwoordigheid van een spoor I *geruimen* tijd ($1\frac{1}{2}$ uur) bij 589.5° gehouden wordt, is het mogelijk bij die temp. volledige smelting te verkrijgen. Zelfs bij zeer geringe opwarmingssnelheid blijkt nog een *traject* te bestaan.

Dat de viol. P een innerlijke evenwichtstoestand voorstelt, wordt ook nog bewezen door een ander verschijnsel, tot het waarnemen waarvan speciaal de volgende proef door SMITS en BOKHORST werd gedaan: Bestaat, zoo redeneerden zij, de violette P uit een met elkaar in evenwicht verkeerend mengsel van minstens 2 molecuulsoorten, waarvan blijkbaar de eene soort veel vluchtiger is dan de andere en in hoofdzaak den damp levert, zoo is het wellicht mogelijk om door snel wegzuigen van den damp het vervluchtigen van die molecuulsoort uit den viol. P te bevorderen en zoo snel te doen plaats hebben, dat het evenwicht in den viol. P zich niet met een even groote snelheid kan herstellen. Het gevolg zou zijn, dat daarna een lager dampsp. gevonden zou worden dan de bij den stabielen toestand behoorende. Het experiment leverde een verre van twijfelachtig resultaat en bevestigde volkomen de gekoesterde opvatting. Een hoeveelheid viol. P werd gedurende 2 uur op 360° verhit in het vacuum v. d. Gaede-pomp, zoodat de damp in de koudere deelen als witte P condenseerde. Het op deze wijze overgehouden praeparaat leverde een dampsp.lijn, welke aanmerkelijk lager lag dan die v. d. in innerlijk evenwicht

verkeerenden viol. P. Het verschil bedroeg bij 450° ongeveer $1\frac{1}{2}$ atm. Boven die temp., vooral bij 473° , steeg de dampsp. sneller, ten teeken, dat de innerlijke evenwichtsinstelling plaats had. Werd hetzelfde praeparaat na afloop met een spoor (0.1 %) I gemengd 5 uur op 410° verhit en gezuiverd met zwavelkoolstof, ammoniak en aether, zoo leverde het weer dampspanningen op, die volkomen met de vroegere in overeenstemming waren: het innerlijke evenwicht had zich door deze bewerking dus weer hersteld.

Het aantal molecuulsoorten van den P, dat in elke phase voorkomt, is minstens 3. Immers, de evenwichtsinstelling in den viol. P gaat zéér langzaam bij temperaturen beneden 450° , die in den witten P zéér snel bij de veel lagere temp. van 44° . Het kunnen dus geen evenwichten zijn tusschen dezelfde molecuulsoorten. Er zijn dus waarschijnlijk 1^o. de molec.soort, waaruit de viol. P in hoofdzaak bestaat, 2^o. en 3^o. 2 molec.soorten waaruit de witte P in hoofdzaak bestaat. Dit is ook in overeenstemming met de later te noemen 2^o witte modificatie. Naar alle waarschijnlijkheid zijn er echter nog meer P molecuulsoorten. In den damp alleen zijn door PREUNER en BROCKMÖLLER ¹⁾ waarschijnlijk aangetoond P_4 , P_2 en P_1 . Of er een of meer grootere moleculen bestaan, waaruit de viol. P bestaat, is niet uit te maken.

Uit de dampsp lijnen, welke voldoen aan de vergelijking van CLAPEYRON zijn door SMITS en BOKHORST de sublimatie-, verdampings- en smeltwarmten berekend. Voor de moleculaire sublimatiewarmte v. viol. P (berekend voor P_4) werd gevonden de zeer hoge waarde 25.84 Cal., voor de molec. verdampingswarmte v. d. gesmolten viol. P 9.96 Cal., waaruit volgt de smeltwarmte 15.88 Cal. De oorzaak van de hoge waarde voor de subl. en smeltwarmte moet daarin gezocht worden, dat behalve een physische een aanzienlijke chemische warmte in het spel is, m. a. w. dat veel warmte gebruikt wordt om de eene molec.soort in de andere over te voeren. Ook de hoge waarden dezer warmtegrootheden leveren dus een steun voor de theorie.

Uit bovenstaande beschouwingen volgt direct, dat de roode P uit den handel geen aparte modificatie, m. a. w. geen innerlijke evenwichtstoestand kan zijn. De bereiding ervan door verhitting op $\pm 300^{\circ}$ duurt n.l. veel te kort om tot den stabielen toestand te geraken. De samenstelling van den rooden P zal dus verschillend zijn, en weldes te dichter bij die van den viol. P liggen naarmate de temp. hooger is geweest en langer hoog is gehouden.

¹⁾ Zeitschr. f. physik. Chem. 81, 129 (1912).

Interessant zijn ook nog proeven van STOCK, SCHRADER en STAMM¹⁾, waarbij door vlugge afkoeling van reeds bij 200° onverzadigden P-damp van hooge temp. af zich roode P afzette, en wel des te meer naarmate de temp. hooger was geweest (van 450° tot 1175°). Ook leidden Stock en STAMM²⁾ een mengsel van stikstof en een weinig gasvormigen P eerst door een op 900° verhitte kwartsbuis, daarna door een met ijswater gekoelde buis. In de laatste vormden zich aanzienlijke hoeveelheden roode P. Door vergelijking met de door SMITS en BOKHORST bepaalde dampsp.lijn v. d. viol. P, en de ervaring opgedaan wat betreft de evenwichtsinstelling, is te berekenen, dat het afzetten van den „rooden P” niet toegeschreven kan worden aan een verzadigd worden van den damp aan viol. P. Ook hier komt de theorie der allotropie te hulp: Zou de hoog verhitte gasvormige P *langzaam* afgekoeld worden, dan zou hij gasvormig blijven, ook al zou hij b.v. bij temperaturen beneden 300° oververzadigd aan viol. P worden, aangezien bij die lage temp. de omzettingssnelheid te klein is. De damp is dan dus *metastabiel*, maar wel in *innerlijk* evenwicht. Bij nog verdere afkoeling zou zich ten slotte witte P afzetten.

Wordt echter van hooge temp. af zeer snel afgekoeld, dan kan het innerlijke evenwicht zich niet vlug genoeg instellen, zoodat nu bij temperaturen b.v. onder 300° het gas *oververzadigd* en bovendien *niet in innerlijk evenwicht* is, dus dubbel metastabiel is te noemen. Het heeft daarom groote neiging om over te gaan in een stabielere toestand. Thermodynamisch is door SMITS en BOKHORST afgeleid, dat dit kan zijn een mengsel van een *metastabielen roodgekleurden* P en damp. Deze roodgekleurde P is het die door STOCK en STAMM werd waargenomen.

Twee nieuwe modificaties van den phosphorus.

Verrassend was in 1914 de mededeeling van BRIDGMAN³⁾, dat hij er in geslaagd was 2 nieuwe modificaties van den P te maken. De eene hiervan is een *witte* hexagonale vorm, welke bij -80° (overgangspunt) uit den gewonen witten P (regulair) ontstaat; de tweede vormt zich uit gesmolten witten P bij 200° en een druk van 12000 tot 13000 K.G. per cM². en is *zwart* van kleur.

De stabiliteitsvoorwaarden van den hexagonalen witten P zijn door het metastabiele overgangspunt bij -80° duidelijk, hetgeen zonder

1) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 45, 1514 (1912).

2) Ibid. 46, 3497 (1913).

3) Journ. Amer. Chem. Soc. 36, 1344 (1914).

meer van den zwarten P niet gezegd kan worden. Het s.g. v. d. zwarten P is hoog: 2.69 (viol. P 2.21 tot 2.34) en hij bezit electr. geleidend vermogen (viol. P niet). Uit de vorming blijkt, dat hij bij hoogen druk stabiel is. Dampspanningsbepalingen, door BRIDGMAN verricht, leverden voor den zwarten P kleinere waarden dan voor den violetten. Toch kon de conclusie hieruit, dat de zwarte P bestendiger zou zijn dan de viol., niet juist zijn. Werden b.v. beide vormen gezamenlijk in een zelfde ruimte 6 uur op 445° verhit, dan nam het gewicht van den zwarten P niet toe ten koste v. d. viol.

Dat in het algemeen bij inwendige evenwichtsverstoringen de metastabiele toestand niet een grotere dampspanning behoeft te bezitten dan de stabiele, hadden SMITS en BOKHORST reeds bewezen bij hun proef met viol. P, waarbij door wegzuigen van den damp bij 360° het innerlijk evenwicht werd verstoord (zie blz. 191). Op verzoek van SMITS werd hem door BRIDGMAN een praeparaat zwarte P toegezonden. Het onderzoek van dit eerst grondig gezuiverde praeparaat¹⁾ heeft aan het licht gebracht, dat de zwarte P in geen geval de onder den dampdruk stabiele modificatie kan zijn. De dampspanningen werden ongeveer gelijk gevonden aan die van den viol. P, ook het smeltpunt in tegenwoordigheid van een spoor van den katalysator jodium. Toch wenscht SMITS den zwarten P niet te beschouwen als identiek met den violetten, maar noemt hij den zwarten P een nieuwe modificatie, die slechts daarom dezelfde dampspanning als de violette bezit, omdat hij gedurende de dampspanningsbepalingen in dezen over zou gaan. Of deze opvatting gerechtvaardigd is, gezien het feit, dat deze overgang niet zichtbaar is, zal wellicht door volgende proefnemingen uitgemaakt kunnen worden.

Uit latere waarnemingen van BRIDGMAN bleek, dat bij 200° en 4000 atm., en ook bij 175° en 13000 atm. uit witten P *geen* zwarte gevormd wordt, wel bij 200° en 12500 atm. Het gelukte hem niet bij 200° en 12500 atm. uit *violetten* P den zwarten te maken. Dit is niet in strijd met het bij dien hoogen druk stabiel zijn van den zwarten P, omdat de evenwichtsinstellingen in den viol. P bij 200° zeer langzaam verlopen — onder den dampdruk zelfs onmerkbaar langzaam. — Het zou interessant zijn te zien, wat er gebeurde, als bij temperaturen *boven* 200° de viol. P onder dien hoogen druk werd gebracht. Vooreerst schijnen de experimenteele bezwaren aan een dergelijke proef verbonden helaas nog te groot te zijn.

¹⁾ SMITS, MEYER en BECK, Versl. Kon. Akad. v. Wetensch., 18 Dec. 1915.

Een zoo volledig mogelijk PT-diagram, rekening houdende met bovenstaande gegevens omtrent den zwarten P zou de gedaante kunnen hebben van fig. 6.

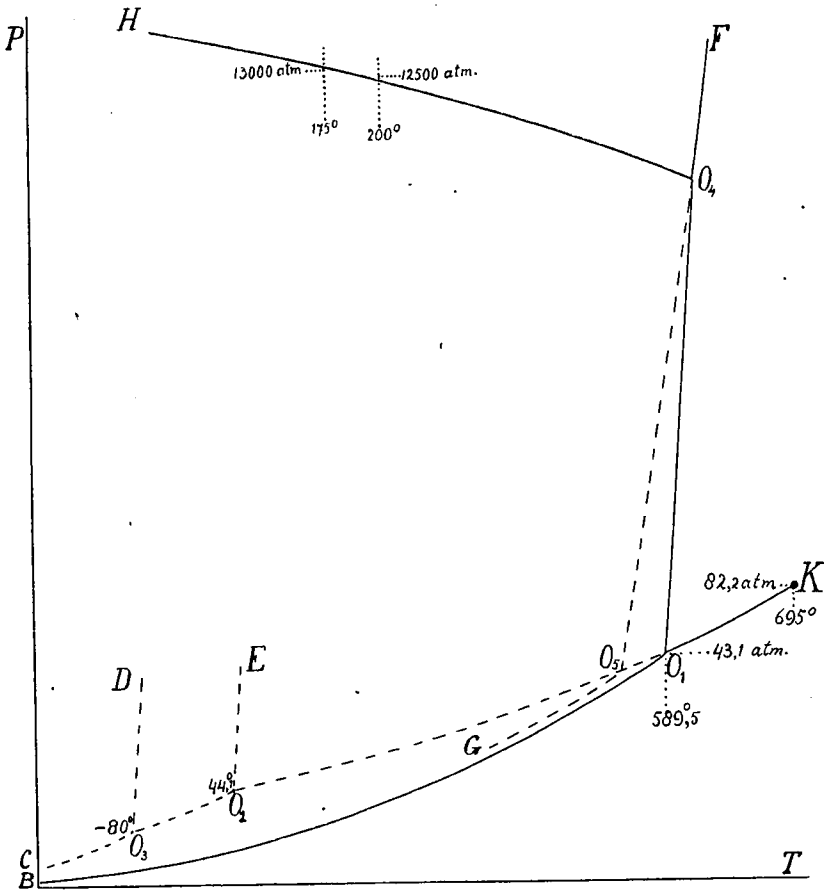


Fig. 6.

BO_1 : violette P + damp; O_1K : gesmolten violette P + damp; O_1O_2 onderkoelde gesmolten violette P + damp = gesmolten witte P + damp; O_3O_2 : witte regulaire P + damp; CO_3 : witte hexagonale P + damp; O_1O_4 : violette P + gesmolten violette P; O_4F : zwarte P + gesmolten zwarte P; HO_4 : violette P + zwarte P.

RESUMÉ: In het bovenstaande werd een overzicht gegeven van de vorderingen in het onderzoek van den phosphorus gedurende de laatste 15 jaren.

Uit dit onderzoek, hoofdzakelijk door SMITS en BOKHORST verricht, is gebleken:

- 1°. dat de onder den dampdruk bestendige modifikatie de *violette* phosphorus is, welke verkregen wordt door witten of rooden phosphorus geruimen tijd met een spoor jodium als katalysator op hooge temperatuur (boven 450°) te houden;
- 2°. dat de zoogenaamde *roode* phosphorus uit den handel geen aparte modifikatie is, maar een nog onvoltooide overgangstoestand van den witten naar den violetten phosphorus, waarvan de samenstelling (onderlinge verhouding der molecuulsoorten) afhangt van graad en duur der verhitting;
- 3°. dat gesmolten *witte* phosphorus inderdaad niet anders is dan — zooals reeds door BAKHUIS ROOZEBOOM werd vermoed — *onderkoelde* gesmolten violette phosphorus, zoodat de dampspanningslijn van den een het verlengde is van die van den ander. Het vermoeden, dat gesmolten witte phosphorus kritisch zou kunnen worden bij een temperatuur beneden het smeltpunt van den violetten phosphorus, bleek hierdoor ongegrond te zijn.

Bovenstaande resultaten werden hoofdzakelijk verkregen door nauwkeurige dampspanningsbepalingen van de verschillende vaste en gesmolten fasen, welke voortgezet werden tot 634° . Het triplepunt violette phosphorus + vloeistof + damp werd gevonden bij $589^{\circ}.5$ en 43.1 atm.

WAHL vond voor de kritische temperatuur van gesmolten violetten phosphorus 695° . Door extrapolatie van de dampspanningslijn zou bij die temperatuur de druk 82.2 atm. bedragen;

- 4°. dat zoowel de witte als de violette phosphorus zich gedraagt als een mengsel van 2 of meer molecuulsoorten, die met elkaar in innerlijk evenwicht verkeereren, zoodat hierin een groote steun gelegen is voor de theorie der allotropie van SMITS;
- 5°. dat de uit de dampspanningslijn berekende moleculaire sublimatiewarmte van den violetten phosphorus zeer groot (25.84 Cal.) is, hetgeen wijst op een groot *chemisch* verschil tusschen de molecuulsoort, waaruit de violette phosphorus in hoofdzaak bestaat en die, waaruit de damp hoofdzakelijk is samengesteld.

Bovendien zijn door BRIDGMAN in 1914 twee nieuwe modifikaties van den phosphorus ontdekt:

- 1°. een *tweede witte* modifikatie, die door afkoeling bij -80° uit den gewonen witten phosphorus ontstaat;

2°. een *zwarte* modificatie, welke zich uit gesmolten witten phosphorus bij 200° en 12500 atm. vormt,

zoodat dus op het oogenblik 4 modificaties van den phosphorus bekend zijn n.l. violette, witte hexagonale, witte regulaire en zwarte P. In een PT-diagram werd het waarschijnlijke verband tusschen deze modificaties aangegeven.

Enschede, November 1916.

Boekaankondiging.

Die Bedeutung der Mineral-Lagerstätten der Balkanhalbinsel und der Türkei für Mitteleuropa von Dr. ALEXANDER TORNQUIST, k. k. o. ö. Professor an der Technischen Hochschule in Graz. 1916, „Leykam“-Verlag in Graz, 32 pp.

Zooals men uit den titel reeds kan afleiden, behoort deze brochure tot de oorlogsliteratuur. Zij geeft na een inleiding, waarin op de beteekenis van de in den Balkan en in Klein-Azië gevonden mineralen voor de „centralen” gewezen wordt, de volgende hoofdstukken: Das geologische Vorkommen der Minerallagerstätten der Balkanhalbinsel und Kleinasien, Ueberblick über die für den Export wichtigen Minerallagerstätten des Balkans und der Türkei, Bedarf der österr.-ungar. Monarchie an Erzen, Kohle und Erdöl aus dem Auslande, Die Verkehrswege. Veel gegevens zijn ontleend aan Prof. DOELTER's verhandeling „Die Mineralschätze der Balkanhalbinsel” (Oesterr. Rundschau 46, Heft 3; 1916).

Men weet, dat door geologen der centralen ook het bezette gebied, dat niet op den Balkan ligt, nauwkeurig wordt onderzocht. W. P. J.

Personalia, vacatures, industriële mededeelingen, enz.

In de afl. van 10 Februari van het Pharm. Weekbl. wijdt de Heer P. A. A. F. ELJKEN een „in memoriam” aan wijlen Dr. W. M. OTTOW, waarin ook diens publicaties zijn vermeld.

Bij Kon. besl. van 7 Februari is benoemd tot onderwijzer in de scheikunde aan de Rijkskweekschool voor onderwijzers te Groningen de Heer K. R. LABBERTÉ, aldaar, met vergunning vorenbedoelde betrekking gelijktijdig te bekleeden met die van leeraar aan de middelbare landbouwschool te Groningen.

Wordt gevraagd een technische bacterioloog voor plaatsing (voorloopig tijdelijk) bij den Burgerlijken Geneeskundigen Dienst in Nederlandsch-Indië. Bij inwilliging der bij de Indische begroting voor 1917 aangevraagde gelden en na gebleken geschiktheid volgt vaste aanstelling. De bezoldiging loopt van f 350.— tot f 1000.— 's maands; met reeds opgedane ervaring wordt rekening gehouden bij de vaststelling der aanvangsbezoldiging. Vrije overtocht ook voor 't wettig gezin in de eerste klasse. Uitrustingskosten f 1000.—; voor gehuwden bovendien eene maand bezoldiging. Aanmelding

vóór 15 Maart a.s. Nadere inlichtingen verschaft de 9^{de} afdeling van het Ministerie van Koloniën.

Scheikundige, tevens plaatsvervangend directeur bij den gemeentelijken keuringsdienst voor eet- en drinkwaren te Utrecht. Zij, die in aanmerking wenschen te komen voor de bovengenoemde eerlang te vervullen betrekking (jaarwedde f 2200.— tot f 2800.—), worden uitgenoodigd daarvan schriftelijk mededeeling te doen aan Burgemeester en Wethouders vóór 1 Maart 1917. Zij, die reeds ervaring bezitten in het onderzoek van voedingsmiddelen, genieten de voorkeur. Degenen, met wie persoonlijke kennismaking wordt gewenscht, zullen daartoe worden opgeroepen.

Leidsche Chemische Kring. Op de vergadering van 9 Februari 1917 heeft Prof. Dr. H. R. KRUYT (Utrecht) een voordracht gehouden over het wezen van het verproces, die waarschijnlijk in het Chem. Weekblad wordt opgenomen.

Utrechtsche Chemische Kring. In de vergadering van 8 Febr. hebben gesproken: Dr. S. C. J. OLIVIER, scheik. ing., over de kinetika der benzophenonvorming, Dr. B. SJOLLEMA, over de mikrochemische bepaling van stikstof (met demonstratie) en Prof. Dr. E. COHEN, over de metastabiliteit van chemische verbindingen.

Rotterdamsche Chemische Kring. Vergadering op Maandag 19 Februari 1917, des avonds te 8¹/₄ uur in het Gebouw der 1^e H.B.S. aan den 's-Gravendijkwal. Agenda: Dr. H. I. WATERMAN, Een en ander over de stofwisseling van Aspergillus Glaucus; Jhr. R. J. BODDAERT, Laboratorium-mededeeling.

Vraag en aanbod (Gratis).

[Bij alle aanvragen en aanbiedingen — zoowel aan het Bureau voor Handelsinlichtingen als aan den Redacteur — behoort een postzegel voor antwoord of doorzending te worden ingesloten.]

Te koop gevraagd 1):

aluminiumacetaat †
azijnzuur †
bariumnitraat †
blauwhoutextract †
chloorzwavel †
gedroogde gist †
gelatine-lijm †
houtpasta †
iodopyrine (300 gr.) †
kaliumchloride (90 %) †
magnesium †

platina, zie adv.
salpeterzuur †
tetra-isol †
tetratine †
vischlijm
waterglas †
zinkasch †
zinkoxyde †
zoutzuur (arsenenvrij, techn.) †
zoutzuur (chemisch-zuiver) †
zwavelkoolstof †

Te koop aangeboden:

ammoniumcarbonaat †
ammoniumphosfaat †
bariumchloride †
bijtende soda †
bitumen †
caseïne (zeer fijn gemalen) †
chemicaliën voor chemische, me-
dische en technische doeleinden,
zie adv.

chlorin (50, 100, 140 gr. chloor p. L.) †
cyaankalium (98—100 %) †
fluornatrium †
glauberzout †
houtspek †
houtteer †
kaliumchromaat †
kaliumnitraat †
kwik †

1) Bij aanbieding moet de herkomst van het artikel worden vermeld.

loodsuiker (witte) †
 magnesiumchloride (loog en
 kristal) †
 magnesiumsulfaat †
 nikkel (zuiver) †
 olijfolie †
 paraffine †
 platina, zie adv.
 saccharine †

salpeterzuur, zie adv.
 schellak (gebleekte) †
 spermaceti (vast) †
 ultramarijnblauw †
 vaseline (gele) †
 zoutzuur, zie adv.
 zwavel brokken †
 zwavelnatrium (geconc.) †
 zwavelzuur, zie adv.

De met † gemerkte stoffen aan te bieden aan of aan te vragen bij het Bureau voor Handelsinlichtingen, Oudebrugsteeg 16, Amsterdam (Dir. O. KAMERLINGH ONNES).

 Zie verder het register der producten onzer chemische fabrieken in Chem. Jaarb. 1915-16 en ook de advertenties in deze aflevering en de vorige.

Ingekomen verhandeling.

N. SCHOORL en Mej. A. REGENBOGEN, Maatanalytische suikerbepaling.

Correspondentie.

Apoth. te L. Ja, U hebt gelijk. Wil men consequent zijn, dan moet men in analogie met *Ir. J. JANSEN*, scheik. ing., ook schrijven: *Ar. J. JANSEN*, apoth.; *As. J. JANSEN*, arts; *Ns. J. JANSEN*, notaris, enz.

Dr. Ir. is, zooals U terecht opmerkt, een germanisme.

Voorschriften. Het Pharm. Weekbl. van 10 Febr. ontleent aan het Brit. Med. Journ. 1917, 1, 37 een voorschrift voor de behandeling van brandwonden met paraffinehoudende mengsels.

Aan 67 gew. d. gesmolten harde paraffine worden 25 gew. d. vloeib. paraffine, 5 gew. d. olijfolie en 1 gew. d. resorcine, opgelost in een weinig alcohol, toegevoegd. Na bekoeling tot 55° worden 2 gew. d. eucalyptusolie toegevoegd. Bij gebrek aan resorcine kan men een mengsel maken van: β -naphтол 0.25, eucalyptusolie 2, olijfolie 5, vloeib. paraffine 25 en harde paraffine 67.75 gew. d. De brandwonden worden met steriel water gewasschen, dan met een stukje gaas gedroogd, waarna het gesmolten mengsel („No. 7 paraffine”) bij 50° met behulp van een steriel penseel van kameelhaar of met een sproe-inrichting op de brandwond wordt gebracht. Het smeltpunt van het mengsel ligt bij 48°. De paraffinelaag wordt met een dun laagje katoen bedekt, waarna hierover weer een laag „No. 7 paraffine” gebracht wordt, die ten slotte met het gewone verband gedekt wordt. In het begin wordt het verband dagelijks vernieuwd. Sterk septische wonden worden eerst met warm boorwater gereinigd. Met deze behandeling werden uitstekende resultaten verkregen (vergelijk „ambrine” op blz 86).

 In welke bibliotheek hier te lande vindt men de deelen 10, 14 en 22 der Electrochemische Zeitschrift?

Ter bespreking zijn ontvangen:

G. VAN RIJNBEEK en B. C. P. JANSEN, Leiddraad voor het physiologisch practicum (I: spieren, zenuwen, zintuigen; II: physiologische chemie); Haarlem, 1916, 128 pp.

H. BILTZ, Qualitative Analyse unorganischer Substanzen; Leipzig, 1916, 64 pp.

R. LANDVOGT, Die Hygiene als Staatsmonopol; eine Kritik und ein System als Grundlage für die Verstaatlichung des Aerzte-, Tierärzte-, Zahnärzte-, Apotheker- und Nahrungsmittel-Chemikerberufes; München, 1916, 108 pp.
 LASSAR-COHN, Praxis der Harnanalyse für Mediziner, Apotheker und Chemiker; Leipzig, 1917, 79 pp.

H. SCHNEGG, Die essbaren Pilze; München, 1916, 88 pp.

A. STEIN, Die Lehre von der Energie; Leipzig, 1914, 130 pp.

F. KÖHLER, Die Reichskalorienkarte: Ein Vorschlag zur einheitlichen Regelung und Lösung der Ernährungsfrage; München, 1916, 38 pp.

Leden der Nederl. Chem. Ver., die deze boeken eerstdaags wenschen te bespreken, gelieven zich spoedig te wenden tot den Redacteur. De boeken worden het eigendom van de besprekers.

Ingezonden.

Antwoord op de bespreking door C. H. S. van het „Beknopt leerboek der scheikunde” van Dr. H. W. Woudstra.

In het Chemisch Weekblad van 9 Sept. 1916 vind ik een kritiek op mijn Leerboekje der scheikunde. Ware deze kritiek gegrond en berustte ze op oordeelkundig overdenken van mijn werkje, ik zou ze dankbaar hebben aanvaard en er mijn voordeel mee hebben gedaan. Daar echter de heer C. H. S. blijkbaar mijn boekje absoluut niet accuraat heeft bestudeerd, lijkt het mij noodzakelijk, er op te wijzen, dat zijn kritiek alle waarde mist. Deed ik dit niet, de indruk, die men van mijn werkje uit deze kritiek zou krijgen, ware al zeer eigenaardig.

Ik vermeld 2 soorten van reacties, en vermeld niet de dubbele omzettingen: in den grond zijn deze op de analytische en synthetische reacties terug te voeren; een aparte groep vormen ze dus niet.

Ik vermeld 4 soorten of groepen van chemische verbindingen in de tabel op pag. 4 en licht deze indeeling in den tekst verder toe.

Pag. 10: Waarom doet de heer C. H. S. de vraag naar organische verbindingen etc.? Omdat hij klaarblijkelijk pag. 10 niet gelezen heeft.

Wat betreft de opmerking over de verschilpunten tusschen mengsels en verbindingen, waarvan er „3 niet opgaan voor oplossingen”, ook deze geeft blijk dat de heer C. H. S. den tekst niet behoorlijk heeft gelezen (pag. 2 en pag. 9)!

De heer C. H. S. maakt zich vroolijk over de vele toepassingen, in mijn boek vermeld, vergeet in zijne vroolijkheid echter alweer accuraat te lezen! Ik heb nergens beweerd, dat stikstof dient voor het vullen van autobanden, maar wel, dat ze er voor *kan* dienen.

Het vriendelijke compliment, dat ik mijn tijd vooruit ben, wijs ik beslist van de hand; ik raad den heer S. aan, eens de radioactieve elementen te gaan bestudeeren.

Na deze opmerkingen hoop ik, dat de heer S. tot een ander inzicht zal zijn gekomen omtrent het doel der onbedrukte bladzijden in mijn boekje, die hij zoo beleefd is voor het aanbrengen van de zoo hoogst noodige correcties in den tekst aan te bevelen. Er zal nog wel plaats overblijven voor het nateekenen van toestellen en proeven, waarmede men gewoonlijk chemisch onderwijs opluistert.

Weltevreden, December 1916.

H. W. Woudstra.