

CHEMISCH WEEKBLAD.

Orgaan van de Nederlandsche Chemische Vereeniging.

ONDER REDACTIE VAN

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

Uitgever: D. B. CENTEN, Amsterdam.

Agent voor Ned. Indië: H. VAN INGEN, Soerabaia.

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

N^o. 62. Amsterdam, 3 December 1904. 1^e Jaargang.

INHOUD: Dr. W. P. JORISSEN en Dr. W. RINGER, L. E. O. DE VISSER. — Nederl. Chem. Vereeniging. — Personalialia, enz. — Boekaankondiging. — Correspondentie.

L. E. O. DE VISSER

DOOR

W. P. JORISSEN EN W. E. RINGER.

„De VISSER behoorde tot die gelukkige mensen” schrijft ons zijn leermeester, Prof. E. MULDER, „waarvan kan gezegd worden, dat zij bedeed waren met meer dan gewone gaven van hoofd en van hart. En daarmede was dan ook in overeenstemming de warmte, waarmede hij alles verrichtte, getuigen, onder anderen, de vruchten van zijn streven, in zijne werken neergelegd. DE VISSER arbeidde niet, omdat de omstandigheden dit vorderden, veel minder door eerezucht daartoe gedreven, ook niet alleen uit plichtsgevoel, maar tot den arbeid werd hij als aangevuurd door een macht eener hoogere orde. Het was dan ook een waar genoegen, om hem b. v. praktisch bezig te zien in een scheikundig laboratorium. In het manipuleeren, vlug zonder eenige gejaagdheid werken, zag ieder, op dit terrein niet onervaren, dadelijk in hem den meester, en niet het minst, omdat alles wat hij deed, eenigermate den stempel droeg van oorspronkelijkheid. Als men DE VISSER zag werken, dan ontving men meer den indruk van iemand, die praktisch denkt, dan de gedachte aan geschiktheid voor mechanischen arbeid, door jaren oefening verkregen. En die indruk deed des te aangener aan, daar alles gepaard ging met een zorgvuldigheid en een netheid, die buitengewoon waren en toch zonder overdrijving, volkomen als zij instemden met zijn geheele karakter. Het is wel waar, een goed scheikundige kan een goed denker zijn, en toch kunnen kolven en retorten hem in mechanische vlugheid overtreffen, maar dat neemt niet weg, dat een harmonische ontwikkeling in praktische en theoretische richting, als regel vooral, verreweg de

voorkeur verdient; en een zoodanige bezat DE VISSER in zeer hooge mate. De toestellen waren voor hem even zoovele instrumenten, waarmede hij op kunstige wijze omging, zoodat dit soms bewondering afdwong, en het niet wel mogelijk was, om na te laten, van daaraan uiting te geven, hoogst zeldzaam als zulke gaven van praktisch talent en genie zich voordoen in die mate als bij DE VISSER het geval was. Maar ook tot de theoretische richting wendden zich zijn neigingen, die verre van eenzijdig waren, en toch ook niet te veel verdeeld; heel zijn praktisch streven had tot grondslag een degelijke theoretische ontwikkeling, zoowel op scheikundig gebied, als op dat van vele vertakkingen der Scheikunde, en niet minder op het gebied van Physische Scheikunde en Natuurkunde, en dat alles gesteund door een onmisbare kennis van Wiskunde. Maakt de groote omvang van iedere natuurwetenschap een keuze noodzakelijk uit het rijke materiaal, ook daar de Materie hier slechts bijzaak is, DE VISSER koos, voorzoverre de Zuivere Scheikunde betreft, in hoofdzaak altijd, een grondige studie van de leer der Structuur, zoo onmisbaar genoegzaam voor ieder deel van Physische Scheikunde en Natuurkunde. Ook op praktisch gebied moest een keuze worden gedaan, hier nog meer noodig met 't oog op het verbazend tijd-absorbeerend vermogen, eigen aan experimenteel onderzoek met gevolg, waar dagen en weken als een schaduw daarheen vliegen. En zoo koos DE VISSER als hoofdrichting die der Physische Scheikunde, meerendeels zich geheel aansluitende bij de Organische Scheikunde. Deze had hij evengoed als hoofdrichting kunnen nemen, uitstekend analysator als hij was, trouwens door hem bewezen in zijn studiën betreffende verschillende organische lichamen. En het was eigenlijk ten deele meer toeval, dat DE VISSER zijn krachten vooral wijdde aan onderwerpen van Physische Scheikunde, die men trouwens niet met goed gevolg kan beoefenen, of men moet in organischen zin zijn georganiseerd. En dit was geheel het geval bij DE VISSER. Een grondige studie werd door hem tevens gemaakt vooral betreffende een deel van de leer van het moleculair evenwicht, zoo met betrekking tot drukking op het smeltpunt. Een niet minder ernstige studie werd gemaakt van de Phasenleer met toebehooren, die hem in hooge mate aantrok, en ook weer vooral in organischen zin. En wetende, dat in die richting bij voortduring physische en physisch-chemische constanten optreden, waarbij de thermometer een onmisbare plaats inneemt, had DE VISSER zich met de meeste nauwgezetheid toegelegd op thermometrie, op welk gebied hij een meester was, en dat zoowel theoretisch als praktisch. Geen

wonder, dat zijn thermometers dan ook behoorden tot zijn beste vrienden, en dat deze behandeld werden met een zorg, die ze in alle opzichten verdienen. Vele werken van DE VISSER getuigen dit ten overvloede. In 't algemeen mogen deze werken niet uitmunten wat betreft het aantal, maar wat van veel belang is, des te meer, wat betreft de wetenschappelijke beteekenis. En het is niet te veel gezegd, een voor een kunnen zij den toets der kritiek doorstaan; en bij vergelijking met onderzoekingen van gelijke strekking, door anderen gedaan, blinken zij alle uit. Indien ergens, dan voorzeker heeft de intensiteit van arbeid het gewonnen, wat de hoeveelheid aan arbeid minder mocht bedragen, met 't oog op de werken van DE VISSER. Hadden de omstandigheden er niet toe geleid bij DE VISSER, om de beste levensjaren van zijn kortstondig bestaan te moeten wijden aan onderwerpen van technischen aard, welke, hoe belangrijk ook, niet kunnen wedijveren met die der zuivere wetenschap; en was die onschatbare periode meer gewijd kunnen zijn aan scheikunde en physische scheikunde, voorzeker zou het aantal werken heel wat aanzienlijker zijn geweest, en wat meer zegt, een grooter aantal schoone vruchten van zijn streven aan de wetenschap zijn geschonken. En in nog sterkere mate zou DE VISSER worden op prijs gesteld en beschouwd als een der zonen van de universiteit, waarop men roem kan dragen. Gelukkig is het dan ook ten slotte de wetenschappelijke waarde, die den doorslag geeft, en ieder zijner werken doet een blik slaan in zijn intellectueel bestaan, en hem tevens kennen als mensch. Al zijn werken toch zijn evenzoo vele vruchten van hoofd en hart, getuigen als zij zijn van volharding en werkzaamheid, gepaard met een helder inzicht en onbevangen opvatting. En dan, welk een nauwgezetheid en nauwkeurigheid, en hoe wel-sprekend zijn de numerique uitkomsten. Nemen we als voorbeeld »Proeven met den Manokryometer», alom beschouwd als een meesterstuk, en tot heden in zijn soort nog niet overtroffen. In dit merkwaardige stuk vinden we alle goede eigenschappen van DE VISSER vertegenwoordigd, als ware het een goed gelijkend portret, volkomen helder als zijn betoog is, en tevens de sporen bevattende, dat ook voor hem de wiskunde een der onmisbare hulpbronnen is. Het geeft een duidelijk beeld van die zeldzaam voorkomende harmonische ontwikkeling in praktischen en theoretischen zin. En, om een arbeid te noemen, vele jaren later ondernomen, en van gansch anderen aard, herinneren we aan zijn »Essai d'une théorie sur la phosphorescence de longue durée, spécialement sur celle des sulfures alcalino-terreux» (later

vervolgd). Uit deze belangrijke verhandeling blijkt duidelijk dat DE VISSER ook een open oog had voor beschouwingen van meer afgetrokken aard, maar bij hem steeds vergezeld van uitkomsten in quantitatieven zin, en als altijd ook hier weder uitmuntende in een mate van nauwkeurigheid, die niets te wenschen overlaat, om zoo te zeggen vereenigd met oorspronkelijkheid in opvatting, waardoor geheel het onderwerp een soort gedaanteverwisseling schijnt te zullen ondergaan. En, wat betreft de theoretische inzichten, in deze verhandeling neergelegd, zeker moeten zij nog de kritiek doorstaan, maar zij zijn zoodanig samengeweven met de empirische gegevens, dat ze niet onwaarschijnlijk zullen geroepen zijn, om op dit duistere gebied eenige lichtstralen te doen vallen.

De indruk, dien men ontvangt van de verschillende werken van DE VISSER, stemt volkomen overeen met dien, welken men verkreeg van zijn persoonlijkheid, namelijk van iemand toegerust met een meer dan gewone wilskracht. En daarbij deed zijn even helder als open oog recht aangenaam aan, groot vertrouwen als het van zelf inboezemde. Dat vertrouwen werd dan ook niet beschaamd, veeleer versterkt bij nadere kennismaking. Zij konden het ervaren, die het voorrecht hadden, hem vele jaren te zien en te volgen. Wat ook mocht veranderen, niet alzo zijn onwankelbare trouw tegenover personen en werkring. Bij hem niet die glimlach op 't gelaat, die soms weekheid verraadt van karakter, maar een zekere mate van ernst, die aantrok, in overeenstemming als deze was met zijn geheele zijn en zijn verleden. Man van een edele inborst en eenvoudig van aard, was het niet noodig, met hem omzichtig te zijn in de keuze van onderwerpen van gesprek, en gerust kon men altijd den vrijen loop laten aan de gedachten, zonder eenige beperking, over welk onderwerp ook het gesprek mocht handelen. Niettegenstaande de ernstige tint in zijn karakter, had DE VISSER toch, wat men kan noemen, een opgewekten geest, ontvankelijk voor humor en scherts. Zijn werkring en arbeid waren evenwel de factoren bij uitnemendheid, waaruit zijn levensformule was opgebouwd. Die twee waren bij hem alleen in zooverre gescheiden, dat de vervulling der ambtsplichten bij hem bovenaan stond, en eerst dan werd eenige tijd opgeofferd aan zijn passie voor wetenschappelijken arbeid, die dan ook soms maanden moest worden verlaten. Geen wonder, dat DE VISSER achting mocht inoogsten van allen, met wie hij in nadere aanraking kwam, ongedwongen als hij was en warm van gemoed, helder van gedachten en vriendschappelijk in hoge mate. Zijn gansche streven was dan ook geen ander, dan om nuttig

te zijn voor zich zelve en anderen, en waar hij kon het goede te bevorderen, in velerlei richting. Waren de omstandigheden DE VISSER wat gunstiger geweest, en was hij tot een hooger en werkkring geroepen, hij zou ten einde toe met zijne talenten zijn blijven woekeren, en anderen meer tot blijvend voordeel hebben kunnen wezen met de gelukkige gaven, hem geschonken. Maar de verdiensten van DE VISSER zullen daarom niet minder naar waarde worden geschat, en zijn werken zullen hunne beteekenis nog langen tijd blijven behouden, terwijl de herinnering aan hem niet het minst levendig zal worden gehouden door zijn vrienden, die hem in liefde zullen gedenken."

Zou het niet aanmatigend zijn, indien wij trachtten aan het bovenstaande iets toe te voegen?

Ook uit hetgeen de directie der Kaarsenfabriek „Apollo" te Schiedam — waar hij 11 jaren werkzaam was — ons schreef, nemen wij het volgende op, meer om volledig te zijn, dan wel om DE VISSER nader te kenschetsen.

»In dat tijdvak", schrijft zij, »heeft hij zich doen kennen als een bekwaam scheikundige, die met nauwgezetheid en ijver zijne betrekking vervulde, voor zoover zijne lichaamsgesteldheid dat toeliet. Menigmaal toch was hij genoodzaakt door ongesteldheid afwezig te zijn, en, op raad van zijn medicus, maar zeer tegen zijn zin, rust te nemen. Toch deed hij al het mogelijke om deze bezwaren te overwinnen.

Gaarne geven wij dan ook de verzekering, dat Dr. DE VISSER met krachtigen geest zich aan zijn taak wijdde en zijne betrekking aan onze fabriek ernstig en nauwgezet vervulde. Als mensch was Dr. DE VISSER aangenaam in den omgang; welwillend en human tegenover zijne ondergeschikten."

Wat ons betreft meenen wij dan ook te moeten volstaan met een eenigszins uitvoerig overzicht van hetgeen DE VISSER op wetenschappelijk gebied verrichtte, na een korte vermelding van eenige data.

LOUIS EDUARD OTTO DE VISSER werd den 15den Juli 1865 te Soerabaia geboren. Na zijne komst in Nederland bezocht hij het gymnasium te Rotterdam, waarvan hij het eindexamen in 1885 aflegde. In September van dat jaar ingeschreven als student aan de Rijksuniversiteit te Utrecht, legde hij in 1887 met goed gevolg het candidaats-, in 1889 het doctoraal-examen in de scheikunde af.

Den 16den December 1891 promoveerde hij cum laude tot doctor in de scheikunde op een proefschrift, getiteld „Proeven met den manokryometer."

Van 1 Januari 1889 tot 1 Mei 1893 was hij assistent van Prof. E. MULDER.

Den 15den Mei 1893 aanvaardde hij de betrekking van chemicus aan de stearinekaarsenfabriek „Apollo” te Schiedam, welke hij tot zijn dood bekleedde. Hij overleed den 30sten Juli 1904 te Schiedam na eene langdurige ongesteldheid en werd te Rijswijk (Z.-H.) begraven.

Hij was sedert 21 Juni 1894 gehuwd met Mejuffrouw E. D. QUANJER.

De onderzoekingen van DE VISSER, waarvan publicaties verschenen zijn, zijn drie in aantal, n. l.:

- a. zijne proeven met den manokryometer;
- b. de bepaling van de smeltpunten van stearinezuur en palmitinezuur en die van hunne mengsels;
- c. zijne proeven over phosphorescentie van verschillende sulfiden, die hem voerden tot het opstellen van zijne theorie betreffende deze phosphorescentie.

a. *De proeven met den manokryometer*, die het onderwerp zijner dissertatie¹⁾ vormen, werden verricht met het oog op de experimenteele contrôle van de formule van CLAPEYRON-THOMSON:

$$\frac{dT}{dp} = \frac{T}{E} \cdot \frac{(\sigma - \tau)}{r} \cdot 10333,$$

waarin $\frac{dT}{dp}$ de verandering van de stollingstemperatuur met den druk, T de absolute temperatuur van het stollingspunt, E het mechanisch aequivalent van de warmte, r de smeltwarmte, σ het volume in M³. van 1 KG. der stof in vloeibaren en τ het volume in M³. van 1 KG. der stof in vasten toestand voorstelt.

Als stof werd gebruikt azijnzuur, dat met buitengewone zorgvuldigheid gezuiverd was. Uitgegaan werd met 10 KG. ijsazijn, waarin slechts water als onzuiverheid kon aangetoond worden. Volgens het smeltpunt bedroeg deze hoeveelheid 1,5 %.

Dit zuur werd nu een groot aantal malen tot kristallisatie gebracht, waarbij telkens het vloeibaar gebleven gedeelte verwijderd werd. De temperatuur van de omgeving werd daarbij langzamerhand van 0° tot 15° verhoogd. Het verkregen produkt (9 KG.) stolde bij 16°,53

¹⁾ Utrecht, J. L. BEIJERS, 1891, 89 blz., Rec. trav. chim. Pays-Bas **12**, 101—104 (1893), zie ook: „Une expérience de cours”, *ibid.* **12**, 154—156.

en werd nu, onder uitsluiting van waterdampopname uit de lucht, gedestilleerd.

Het zuur werd overgebracht in kolven van ongeveer 900 cm³. met langen hals, waarna deze dichtgesmolten werden. In een kelder, waarvan de temperatuur in 7 à 8 maanden steeg van 12° tot 16°,2 werd nu gedurende dien tijd een groot aantal malen omgekristalliseerd, waarbij telkens het stollingspunt van het vloeibaar blijvende gedeelte nauwkeurig werd bepaald. Ten slotte bleken de verschillen tusschen de stollingstemperaturen niet grooter te zijn dan 0°,0004.

Ook de in de kolven achterblijvende massa had nu hetzelfde stollingspunt als de vloeistof; 0,1 % water bleek het smeltpunt te verlagen met 0°,2014.

Het zuivere azijnzuur bezat bij zijn stollingspunt eene soortelijke massa 1,05315 (aannemende voor die van water bij dezelfde temperatuur 1,001096). Het stollingspunt was 16°,5976 bij 794,5 mM. druk.

Het toestel, dat diende om de verandering van de stollingstemperatuur met den druk na te gaan, bestond uit een glazen reservoir met dikken wand, aan boven- en onderzijde uitlopende in eene capillaire buis. De bovenste diende om het azijnzuur in vloeibaren toestand toe te laten en werd daarna dichtgesmolten. De onderste was verbonden met eene langere capillaire buis, die twee verwijdingen bezat en eerst omhoog en daarna weer horizontaal gebogen was. Zij diende als manometer. In de bovenste verwijding en het horizontale gedeelte, dat aan het uiteinde toegesmolten was, bevond zich lucht, die door kwik van het azijnzuur gescheiden was.

De gebruikte thermostaat kon gedurende een half uur op 0°,001 constant gehouden worden, de thermometers waren gecontroleerd en lieten eene bepaling van de temperatuur tot op 0°,0001 toe.

Met behulp van een azijnzuurcalorimeter, overeenkomend met den ijscalorimeter van BUNSEN, werd het quotient $\frac{\sigma - \tau}{r}$ bepaald, met een dilatometer het verschil $\sigma - \tau$, terwijl, door in een calorimeter de oplossingswarmte van vast en van vloeibaar azijnzuur te bepalen, de waarde voor r werd gevonden. De gevonden waarden zijn:

stollingspunt (smeltpunt) bij 760 mM. druk 26°,6713 (kwikthermometer) of 16°,5965 (waterstofthermometer); soortelijk volume 0,94953; $\sigma - \tau = 0,00015955$; soortelijk volume van vast azijnzuur bij zijn smeltpunt 0,78998; soortelijke massa van vast azijnzuur bij zijn smeltpunt 1,26585; smeltwarmte bij het smeltpunt 46,416 Cal.; $\frac{\sigma - \tau}{r} = 0,0000034425$; $\frac{dT}{dp} = 0,02435$.

De berekening van $\frac{\sigma-\tau}{r}$ uit de voor σ , τ en r gevonden waarden gaf 0,0000034374, hetgeen zeer goed met de rechtstreeks bepaalde waarde overeenstemt.

De met de formule van CLAPEYRON-THOMSON berekende waarde voor $\frac{dT}{dp}$ bedroeg 0,02421. Eene betere overeenstemming was niet te verwachten.

b. *De smeltpunten van palmitinezuur en stearinezuur en van hunne mengsels.* ¹⁾ Deze waren reeds bepaald door HEINTZ ²⁾, doch met onvoldoende nauwkeurigheid. De door dezen gevonden verschillen tusschen smeltpunt en stollingspunt waren aanzienlijk en bedroegen 1°,1 tot 5°,6.

DE VISSER ging voor de bereiding van zuiver stearinezuur uit van een plantaardig vet „minjak tingkawand”, afkomstig van Borneo. Dit werd verzeept, waarna de vetzuren werden afgescheiden. Na stolling werd met behulp van eene krachtige pers het oliezuur zooveel mogelijk verwijderd, en het vaste zuur 51 maal uit alcohol ongekristalliseerd. Na elke kristallisatie werd het smeltpunt van het zuur nauwkeurig bepaald. Uit de moederloog werd de alcohol afgedistilleerd, het residu werd verzeept en vervolgens weer aangezuurd. Van het zoo verkregen zuur werd eveneens het smeltpunt bepaald.

Van af de 45ste kristallisatie bestond er geen verschil meer tusschen de smeltpunten van het uitkristalliseerende en het opgelost blijvende zuur.

Toch werd de kristallisatie nog 6 maal herhaald. Het stollingspunt van het zuur bleek te zijn 69°,320, met den kwikthermometer bepaald, hetgeen overeenkomt met 69°,247 volgens de schaal van den waterstofthermometer.

Het zuivere palmitinezuur werd bereid uit een Chineesch plantaardig vet (uit de zaden van *Stillingia sebifera*) op dezelfde wijze als voor het stearinezuur is vermeld. Hier waren 30 kristallisaties noodig om het smeltpunt van het uitkristalliseerende zuur gelijk aan dat van het opgelost blijvende te doen worden. Daarna werd nog 6 maal gekristalliseerd.

Het smeltpunt bleek te zijn 62°618, bepaald met den kwikthermometer of 62°532 volgens de schaal van den waterstofthermometer.

¹⁾ Natuur- en Geneesk. Congres, Amsterdam 19 en 20 April 1895; Rec. trav. chim. Pays-Bas 17, 182—189 (1898); *ibid.* 17, 346—348.

²⁾ Pogg. Ann. 92, 588 (1854).

De smeltpunten der mengsels werden bepaald met dezelfde nauwkeurigheid en wel met 50 gr. van het mengsel.

Het eutectische punt bleek bij $54^{\circ},8175$ te liggen. Bij graphische voorstelling bleek de tak, gaande van het smeltpunt van stearinezuur naar dat punt, op twee plaatsen eene richtingsverandering te ondergaan en wel buigt de lijn zich bij 54% stearinezuur, loopt horizontaal voort en buigt bij $47,5\%$ stearinezuur zich weer omlaag. Bij laatstgenoemde samenstelling, overeenkomende met eene temperatuur van $56^{\circ},4$, vertoont de kromme klaarblijkelijk een buigpunt. De vaste phase heeft daar dezelfde samenstelling als de vloeibare.

c. Phosphorescentie van eenige sulfiden.

Onder den titel „Essai d'une théorie sur la phosphorescence de longue durée, spécialement sur celle des sulfures alcalino-terreux” publiceerde DE VISSER¹⁾ eenige interessante onderzoekingen.

Zooals bekend is, heeft EDMOND BECQUEREL²⁾ het verschijnsel van phosphorescentie breedvoerig onderzocht, o. a. die van de sulfiden van calcium, barium en strontium. Hij maakte deze sulfiden³⁾ op drieërlei wijze, n.l.:

1. door verhitting der sulfaten met kool;
2. „ „ „ oxyden met zwavel;
3. „ „ „ carbonaten met zwavel.

De laatste methode gaf aan DE VISSER de beste resultaten.

Voor de bereiding van zwavelcalcium werden 5 gr. calciumcarbonaat innig gemengd met 1.6 gr. zwavel en in een porceleinen kroes toegedekt 15 minuten verhit boven een Bunsenbrander in een asbestcylinder. Na bekoeling werd de massa fijngestampt en weder 10 minuten verhit.

DE VISSER trachtte nu in de eerste plaats na te gaan den invloed van verontreinigingen in het uitgangsmateriaal op de phosphorescentie van de verkregen sulfiden. Daartoe werd het calciumcarbonaat gezuiverd.

Het werd opgelost in (gezuiverd) salpeterzuur, met eenig zwavel-

¹⁾ Rec. trav. chim. Pays-Bas **20**, 435—456; *ibid.* **22**, 135—138 (1903). In eene afzonderlijke mededeeling (*ibid.* **20**, 388—393) beschreef hij eene methode voor het zuiveren van gassen, die hij bij het bereiden der door hem gebruikte sulfiden toepaste.

²⁾ La lumière, ses causes et ses effets, Paris, 1868.

³⁾ Natuurlijk ontstaan niet de zuivere sulfiden, maar BECQUEREL en DE VISSER noemen kortheidshalve de verkregen producten sulfiden.

zuur behandeld, het filtraat ingedampt en absolute alcohol en ether toegevoegd. Het filtraat werd ingedampt en het resteerend nitraat in water opgelost, met azijnzuur aangezuurd en met zwavelzuur behandeld; aan het filtraat werd daarna zwavelammonium toegevoegd; ten slotte werd het calcium met ammoniumcarbonaat geprecipiteerd.

Een gedeelte van dit gezuiverde praeparaat werd op dergelijke wijze voor de tweede maal gezuiverd.

DE VISSER bereidde nu het calciumsulfide uit:

1. gewoon handelscalciumcarbonaat met gezuiverde zwavel;
2. eenmaal gezuiverd calciumcarbonaat met dezelfde zwavel;
3. tweemaal gezuiverd calciumcarbonaat met dezelfde zwavel en wel steeds volgens dezelfde bovengenoemde methode.

De phosphorescentie der drie verkregen producten werd dan vergeleken. Daartoe werden ze in gelijke glazen buisjes gebracht en even lang aan hetzelfde licht blootgesteld. Dan werden ze, terwijl de oogen door een verblijf van minstens 20 minuten in de donkere kamer gevoelig geworden waren, met elkaar vergeleken.

Het bleek, dat het eerste praeparaat het sterkst lichtte, dan het tweede, terwijl ook bij het derde praeparaat een zéér zwakke phosphorescentie was waar te nemen.

Het bleek dus, dat verontreinigingen de phosphorescentie begunstigen. Om dit nader te onderzoeken, werden nu aan het meest gezuiverde calciumpraeparaat kunstmatig verschillende verontreinigingen toegevoegd. Een sterke toename van de phosphorescentie kon bij toevoeging van sporen bismuth waargenomen worden.

Daartoe werden aan de 5 gr. calciumcarbonaat en 1.6 gr. zwavel toegevoegd verschillende hoeveelheden van eene oplossing van bismuthnitraat, bevattende 0.232 gr. Bi_2O_3 , op 1 c.c. En wel werden zoodanige hoeveelheden toegevoegd, dat sulfiden verkregen werden met 2, 6, 10, 14, 18, 20, 22, 24, 30, 40 en 50 atomen bismuth op 1000000 atomen calcium.

Door vergelijking der phosphorescentie kon nu waargenomen worden dat deze eerst toeneemt en wel tot eene concentratie van 20 atomen bismuth bereikt is; dan nam de phosphorescentie weder af. Het maximum van nalichten gaf dus het calcium-sulfide met 1 atoom bismuth op 5000 atomen calcium. Het licht bestond uit een continuen band van 0.000495 tot 0.000430 m. m.

Ook werden dergelijke proeven gedaan met bariumsulfide. Uitgegaan werd van zorgvuldig gereinigd bariumcarbonaat; 9.87 gr. hiervan werd met 1.6 gr. zwavel 15 min. gegloeid, na bekoeling met

0.8 gr. zwavel vermengd en weer 15 minuten verhit en dit eenige malen herhaald, waarbij ten slotte in de blaasvlam gegloeid werd.

Door verschillende hoeveelheden bismuth toevoegen kon weder de phosphorescentie sterker of zwakker gemaakt worden. Het zuiverste bariumsulfide, zonder spoor van bismuth, phosphoresceerde in het geheel niet, in tegenstelling van het calciumsulfide, waar ook bij het meest gezuiverde praeparaat steeds nog eenige phosphorescentie was waar te nemen. Het gedrag van het bismuth was geheel hetzelfde als bij calciumsulfide. Het maximum van phosphorescentie was weer bereikt, wanneer 1 atoom bismuth op 50000 atomen barium aanwezig was. De kleur verschilde van die van het calciumsulfide. Het licht lag tusschen 0.0006 en 0.000495 m. m.

DE VISSER maakt nu, op grond van deze onderzoekingen, eenige veronderstellingen over het ontstaan der phosphorescentie; hij neemt aan, dat het verschijnsel niet optreedt bij absoluut zuivere sulfiden en dat het zeer zwak phosphoresceeren van het zoo zorgvuldig gezuiverde calciumsulfide toch nog aan geringe verontreinigingen moet worden toegeschreven. Het phosphoresceeren zou dan uitsluitend zijn te wijten aan vreemde bijmengsels. Deze, zooals b.v. bismuthsulfide, zouden in vaste oplossing aanwezig zijn in de aardalkalisulfiden en daarin gedeeltelijk geïoniseerd zijn.

Door inwerking nu van licht en speciaal van de meest breekbare stralen zouden de in vaste oplossing aanwezig zijnde metaalionen in kleinere subatomen of „electronen” verdeeld worden, welke kleine deeltjes zich al naar de sterkte der bestraling meer of minder ver in het oplosmiddel, b.v. calciumsulfide, verspreiden. Gedurende de bestraling hangt de beweging dier electronen zoowel van den aard en de intensiteit der stralen, als van de warmtebeweging der moleculen van het oplosmiddel af. Eenigen tijd na de bestraling zou alleen de laatste oorzaak de trillingen der electronen bepalen. Het uitgezonden licht vindt zijn oorzaak in deze bewegingen der vrije electronen, de intensiteit wordt bepaald door het aantal en de gemiddelde amplitude, de kleur door de elasticiteit van den ether in het oplosmiddel. Zoo licht bismuth in calciumsulfide blauw en in bariumsulfide geel, de elasticiteit van den ether zou dus in calciumsulfide grooter zijn. Een sterke uitwendige druk op b. v. phosphoresceerend bariumsulfide uitgeoefend, doet de kleur van het uitgezonden licht verschuiven naar den kant der kleinere golflengten.

De temperatuur der sulfiden zal dus van invloed moeten zijn op de intensiteit van het lichtverschijnsel; bij hogere temperatuur zal deze

grooter zijn, hetgeen met de ervaring overeenkomt. Wordt de phosphoresceerende stof verhit, dan neemt de intensiteit van het schijnsel toe, evenwel is de duur er van tevens veel korter geworden. Dit wordt door DE VISSER aldus verklaard. Door de hogere temperatuur der calciumsulfidemoleculen zullen de daardoor eveneens sneller bewegende electronen meer gelegenheid hebben zich weer met de moderatomen te vereenigen tusschen de op eenigszins grooteren afstand van elkaar zich snel bewegende calciumsulfidemoleculen door. Zoodra nu de electronen zich weer aan de b. v. bismuthionen verbonden hebben, is de phosphorescentie uit.

Behalve door verwarming kan deze snellere vereeniging der electronen ook geschieden door roode of ultrarode stralen.

Laat men b.v. zonlicht door eene oplossing van kalium-bichromaat op een phosphoresceerend sulfide vallen, dan vindt een oogenblik versterking van het licht plaats, maar daarna zeer snel vermindering. Deze stralen, die niet de bismuth-atomen kunnen splitsen, worden door de calciumsulfidemoleculen geabsorbeerd en geven daaraan sterke trillingen van betrekkelijk korten duur, zoodat daardoor hetzelfde effect wordt bereikt als door eene plotselinge hevige verhitting.

DE VISSER kon nog constateeren, dat door afkoeling de phosphorescentie zwakker wordt, maar langer van duur.

Het bleek hem verder, dat slechts weinig metalen zich als bismuth gedragen; verscheidene schonen in het geheel geen phosphorescentie te voorschijn te roepen, ook al werden ze in geschikte concentraties toegevoegd. Hij vermoedde, dat deze metalen wellicht ultrarode stralen als phosphorescentie uitzenden; enkele misschien wel ultraviolette, hoewel minder waarschijnlijk, omdat de golflengte van het uitgezonden licht meestal grooter is dan die van het activeerende.

Toen DE VISSER eens voor de bereiding van nieuw calciumsulfide uitging van een ander calciumcarbonaat, n. l. van marmer, bleek dit na zuivering en toevoeging van bismuth zeer slecht lichtende sulfiden te geven. Bij onderzoek bleek, dat het vroeger gebruikte handelscarbonaat natrium bevatte, terwijl dit met het marmer in veel minder mate het geval was. Wanneer dan ook voor de bereiding van het sulfide eenig natriumchloride werd toegevoegd, bleek de phosphorescentie weder even sterk te worden als vroeger. Werden verschillende hoeveelheden natrium toegevoegd, dan bleek wel eerst eene toename plaats te vinden, maar bij verdere toevoeging geen afname. Daarom meende DE VISSER, dat het natrium alleen het ontstaan van de vaste oplossing van b.v. bismuthsulfide in calciumsulfide bevoor-

dert, het samensmelten gemakkelijker maakt, maar geen direct aandeel aan de phosphorescentie neemt.

Dat fluorescentie (en phosphorescentie dus ook) door andere stralingen dan lichtstralen opgewekt kan worden, is reeds lang bekend¹⁾. Zoo vond reeds PLÜCKER (1859), dat onder den invloed van kathodenstralen glas fluoresceert en weldra werd gevonden dat een zeer groot aantal stoffen door kathodenstralen tot fluorescentie gebracht wordt. Tevens werd gevonden, dat geringe verontreinigingen van den grootsten invloed op het lichten zijn (CROOKES, LECOQ de BOISBAUDRAN, LENARD en KLATT en anderen). Gevonden werd b. v. dat absoluut zuiver aluminiumoxyde niet licht; blijft het evenwel eenige dagen in aanraking met boheemsch glas, dan neemt het reeds voldoende chroomoxyde op om rood te fluoresceeren.²⁾

E. WIEDEMANN en SCHMIDT wezen op de overeenkomst van dit gedrag met dat van vele gewone vloeibare oplossingen. Zoo fluoresceeren b. v. eosine en water niet, wel eene waterige oplossing van eosine. Door EDGAR BUCKINGHAM is waarschijnlijk gemaakt dat deze fluorescentie te wijten is aan ionen van het eosine³⁾.

Zoo nemen dan ook WIEDEMANN en SCHMIDT aan, dat de verontreinigingen, in vaste oplossing verkeerend, de fluorescentie teweegbrengen. Het is door hunne onderzoekingen⁴⁾ gebleken, welken grooten invloed sporen van vreemde bijmengsels op de luminescentie van zouten onder den invloed van licht of kathodenstralen kunnen hebben. Deze uitvoerige onderzoekingen hadden getoond, dat dikwijls een absoluut zuiver zout onder den invloed van kathodenstralen niet of zeer zwak luminesceert, terwijl deze luminescentie door toevoeging van een ander zout versterkt wordt.

b. v.	10 gr.	CaSO ₄	+	0.0002 gr.	MnSO ₄	luminesceerde	zeer	zwak	groen.
	10	„	„	+ 0.002	„	„	„	„	groen.
	10	„	„	+ 0.005	„	„	„	„	sterk groen.
	10	„	„	+ 0.4	„	„	„	„	„

Mangaansulfaat alleen fluoresceerde niet.

¹⁾ Zie bijv. G. C. SCHMIDT, Die Kathodenstrahlen, Braunschweig 1904.

²⁾ Deze fluorescentie verdwijnt echter wanneer de concentratie van het chroomoxyde 0.02% is geworden.

³⁾ Zeitschr. f. phys. Chem. **14**, 129 (1894).

⁴⁾ *ibid.* **18**, 529 (1895). Deze onderzoekingen waren blijkbaar aan DE VISSER niet bekend.

Tusschen de luminescentie der laatste twee praeparaten bestond geen merkbaar verschil, hoewel de hoeveelheid mangaansulfaat, in vaste oplossing, 80 maal zoo groot is geworden.

WIEDEMANN en SCHMIDT besluiten daaruit, dat de concentratie van het bijmengsel in 't algemeen van weinig invloed is op de sterkte der luminescentie. Overigens vinden ook zij, dat bij hooge temperatuur de luminescentie wel bestaan blijft, maar niet het nalichten, terwijl bij lage temperatuur het nalichten lang duurt. Infrarode stralen werken ook hier als warmte. Verder vonden WIEDEMANN en SCHMIDT, dat de luminescentie, door het licht te voorschijn geroepen, van denzelfden aard is als die door kathodenstralen opgewekt.

Ter verklaring van deze verschijnselen nemen ook zij reeds aan dat de bijgemengde zouten geïoniseerd worden. De metaalionen zouden dan met de moleculen van het oplosmiddel meer of minder bestendige verbindingen aangaan. Door de electronen der kathodenstralen of door de lichtenergie zouden de moleculen der in vaste oplossing verkeerende stoffen zoo hevig aangegrepen kunnen worden, dat ionisatie intreedt. Is de werking hevig geweest, dan verwijderen zich de ionen meer van elkaar en zal het dus langer duren vóór ze zich weder vereenigd hebben; langer nalichten is dus te verwachten.

Men ziet, dat al deze verschijnselen¹⁾ door de meer moderne opvatting van DE VISSER verklaard kunnen worden. Men kan zich voorstellen, dat de valentieladingen der waarschijnlijk ook zonder bestraling gedeeltelijk geïoniseerde moleculen door de inwerking der stralingen zich buiten de atomen in het medium gaan bewegen en dat voor hunne hereeniging meer of minder tijd noodig is. Van dezen kant beschouwd worden ook de chemische omzettingen onder den invloed der stralingen duidelijker.²⁾

DE VISSER'S beschouwingen over phosphorescentie schijnen weer bevestigd te worden door onderzoekingen, in den laatsten tijd gedaan met het zinksulfide of Sidotblende. GRÜNE³⁾ en HOFMANN en DUCCA⁴⁾

¹⁾ Zie ook LECOCQ DE BOISBAUDRAN, *Compt. rend.* **103**, 468, 629, 1107; **104**, 330, 478, 554, 824, 1680; **105**, 45, 206, 1228; **106**, 452, 1386, 1708, 1781; KLATT en LENARD, *Wied. Ann.* **38**, 90; LOMMEL, *Wied. Ann.* **30**, 473; GOLDSTEIN, *Ber. Akad. Berlin* 1900, **2**, 824; E. BAUR en MARC, *Ber. deutsch. chem. Gesellsch.* **34**, 2460; CROOKES, *Phil. Trans.* **176**, 712; *Journ. Chem. Soc.* **55**, 272.

²⁾ Vergelijk ook de „verstuiving” of uitzending van negatieve electronen door metalen bij belichting; zie o. a. J. STARK, *Die Elektrizität in Gasen*, Leipzig 1902, 105 en volgende.

³⁾ *Berichte deutsch. chem. Gesellsch.* **37**, 3076 (1904).

⁴⁾ *ibid.* **37**, 3407; zie ook **37**, 3983, waar wij o. a. onze proeven betreffende de phosphorescentie van zwavelzink, onder invloed van bekende hoeveelheden van vreemde metalen, aankondigen.

hebben heeft n.l. gevonden, dat hoe meer voor de bereiding van zinksulfide de uitgangsmaterialen gezuiverd werden, des te zwakker de phosphorescentie werd. Door toevoegen van kleine hoeveelheden van vreemde metalen, als magnesium of mangaan, kan deze echter zeer sterk gemaakt worden. Merkwaardig is hier, dat de gunstigste werking verkregen wordt door behalve dit metaal tevens een weinig natriumchloride toe te voegen, evenals dit voor de aardalkalisulfiden door DE VISSER gevonden was. Zoo wordt zeer sterk phosphoreceerend zinksulfide verkregen door in een oplossing van 20 gr. zinkammoniumsulfaat, 5 gram natriumchloride en 0.2 tot 0.5 gr. magnesiumchloride in 400 cc. water, na toevoeging van 100 cc. ammonia liquida van 8 %, het zink met zwavelwaterstof te praecipiteeren, het neerslag af te filtreeren, niet uit te wasschen, te drogen en 30 minuten hevig te gloeien. Het natriumchloride, dat alléén toegevoegd geen phosphorescentie te voorschijn roept, schijnt ook hier weder het ontstaan der innige menging van het magnesium in het sulfide te bevorderen.

Het is zeer te betreuren, dat DE VISSER deze onderzoekingen niet heeft mogen voortzetten; zij zouden eene belangrijke bijdrage hebben kunnen worden voor de studie van het tegenwoordig zoo druk ter hand genomen vraagstuk over het verband tusschen materie, electriciteit en stralingen.

Helder. November 1904.

Nederlandsche Chemische Vereeniging.

BUITENGEWONE ALGEMEENE VERGADERING, te houden op
Zaterdag 17 Dec. 1904, v.m. 11 uur in de Collegezaal van
Prof. Aronstein, Polytechnische School, Delft.

Voorloopige Agenda:

Voordracht van Prof. Dr. L. ARONSTEIN. Onderwerp: „De bereiding van zwavelzuur volgens het contactproces.

Gelegenheid tot bezichtiging der verschillende nieuwere laboratoria der Polytechnische School.

Bestuursmededeelingen.

Mededeelingen uit de praktijk.

Overdracht van het Bestuur.

Gemeenschappelijk diner in „Restaurant van der Pijl” den Haag.

Deze agenda is voorloopig aldus vastgesteld en zal ten spoedigste aangevuld worden. Mededeeling geschiedt, om de leden in de ge-

legenheid te stellen hunne werkzaamheden zoodanig te regelen, dat zij den 17en December in staat zullen zijn, deze vergadering in de oude Prinsstad bij te wonen.

JAN RUTTEN, *secretaris*.
Stationsweg 84, Den Haag.

Personalia, enz.

Aan de Universiteit van Amsterdam is afgelegd het doctoraalexamen in de chemie door de heer H. J. v. WIJK.

Bij Kon. Besl. is, met ingang van 1 December 1904, benoemd tot directeur van het Rijkslandbouwproefstation te Goes, dr. D. J. HISSINK, thans scheikundige aan dat station.

Aan de universiteit te Leiden is het candidaats-examen scheikunde afgelegd door den heer H. FILIPPO Jr.

De gemeenteraad van Maastricht heeft benoemd tot leeraar in de scheikunde bij de H. B. S. en het gymnasium aldaar dr. P. TH. COEBERGH, te Zalt-Bommel.

In de *Staatscourant* no. 281 zijn opgenomen de methoden van onderzoek aan de Rijkslandbouwproefstations voor het jaar 1905.

Boekaankondiging.

G. LUNGE, Technisch-chemische Analyse, Leipzig, G. J. GÖSCHEN, 1904, 428 blz., 16 fig., 80 Pfe.

Duidelijk, niettegenstaande de beknoptheid, worden de voornaamste technische analyse-methoden behandeld. Het „algemeene deel” omvat naast de voorbereidende bewerkingen de technische gasanalyse en de gasvolumetrie; het „speciale deel” behandelt de brandstoffen en het stoken, het water, zwaveligzuur en zwavelzuur, salpeterzuur, sulfaat, zoutzuur, soda, chloor, kalizouten, klei en cement, kunstmeststoffen, lichtgas en ammoniak, steenkoolenteer, minerale oliën, oliën en vetten, zeep, glycerine, suiker, alcohol, azijn, wijn, bier, looistoffen, kleurstoffen.

Correspondentie.

De aflevering van 10 Dec. zal geheel gewijd zijn aan wijlen Prof. LOBRY DE BRUYN. Zij zal een omvang hebben van ongeveer 52 bladzijden en niet alleen de levensschets, geschreven door Prof. COHEN en Dr. BLANKSMA, maar ook het openingscollege van Prof. BAKHUIS ROOZEBOOM bevatten. Deze uitbreiding van den omvang zal wellicht aanleiding moeten geven tot eene verkleining van eenige volgende afleveringen.

RED.



L. Hooy de Bruyn