

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, Soerabaja.

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

N^o. 3. Amsterdam, 21 Januari 1905. 2^e Jaargang.

INHOUD: Prof. Dr. H. BEHRENS †. — Dr. W. P. JORISSEN en Dr. W. E. RINGER, De werking van radiumstralen op chloorknalgas. — Dr. W. J. VAN HETEREN, Over de vermeende allotropie van het goud, 1e mededeeling. — Dr. W. J. VAN HETEREN, Een weerstandsburet. — Prof. Dr. ERNST COHEN, Bijdrage tot de Biographie van ROBERT MAYER. — Nederl. Chemische Vereeniging. — Adresveranderingen. — Personalialia, Industrieële Mededeelingen. — Chemisch Jaarboekje. — Ingekomen verhandelingen.

Prof. Dr. H. BEHRENS,

een van de grondleggers der microchemische analyse, ontsiep den 13^{den} dezer te Delft.

R. I. P.

De werking van radiumstralen op chloorknalgas

DOOR

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

Het aantal reacties, dat plaats vindt onder invloed van Becquerelstralen of waarbij een invloed van deze stralen is waargenomen, is niet groot. Na BECQUEREL's mededeeling, dat de stralen op de photographische plaat inwerken, volgde die van P. CURIE en Mevrouw CURIE¹⁾, dat zij zuurstof in ozon omzetten.

BECQUEREL²⁾ nam waar, dat uit eene oplossing van sublimaat en oxaalzuur, waarin een buisje met radioactieve stof ondergedompeld was, zich langzamerhand eene geringe hoeveelheid calomel afzette. Ook witte phosphor bleek door radiumstralen in roode te worden omgezet.

De CURIE's¹⁾ merkten reeds de kleuring van glas en porcelein door

¹⁾ Compt. rend. **129**, 823 (1899), zie ook GIESEL, Verhand. d.d. phys. Ges., 5 Jan. 1900.

²⁾ Compt. rend. **133**, 709 (1901).

radiumstralen op, terwijl GIESEL¹⁾ de kleuring van vloeispaath, van alkalihaloïden en van papier vermeldt.

HARDY en Miss WILLCOCK²⁾ vonden, dat radiumstralen de oxydatie van jodoform in verschillende oplosmiddelen door opgeloste zuurstof bevorderen, terwijl HARDY³⁾ ook eene werking op de coagulatie van globuline waarnam⁴⁾.

FENTON⁵⁾ nam waar, dat de ontledingssnelheid van waterstofperoxyde vergroot wordt door die stralen, terwijl SKINNER⁶⁾ de bruinkleuring van mercurosulfaat opmerkte. De ontleding van water door radium trad op bij proeven verricht door RUNGE en BODLÄNDER⁷⁾ en door RAMSAY en SODDY⁸⁾.

PELLINI en VACCARI⁹⁾ vermelden eene geringe werking, door hen waargenomen, op eene waterige joodwaterstofoplossing en oplossingen van propyl- en isopropyljodide in chloroform. In eenige andere gevallen, waarbij door hen een invloed werd vermoed, vonden zij dezen niet, o.a. bij chloorknalgas. Hunne waarnemingen strekten zich uit over een tijdsverloop van 48 uren en werden verricht met 5 m.gr. radiumbromide¹⁰⁾, besloten in een buisje, dat of onbedekt in het toestel gebracht werd, of bedekt was met dun aluminiumblad, ter uitsluiting van het phosphorescentielicht. Hierdoor werden echter de α -stralen geheel en ook de langzaamste β -stralen tegengehouden. In hoofdzaak was het door hen gebruikte toestel ingericht als dat van BUNSEN en ROSCOE, waarbij het „belichtingsvat” ongeveer den vorm van een DEWAR'sch vacuümglas had; het buisje met radiumbromide kon in de inzinking van het vat geplaatst worden.

Vermeld zij nog, dat DE HEMPTINNE¹¹⁾ eene werking van Röntgen-

¹⁾ Verhand. d.d. phys. Gesellsch., 5 Jan. 1900, Ber. deutsch. chem. Gesellsch. **35**, 3609 (1902).

²⁾ Proc. Roy. Soc. London **72**, 200 (1903); zie ook VAN AUBEL, Phys. Ztschr. **5**, 637 (1904). Een *quantitatief* onderzoek betreffende de werking van radiumstralen op jodoformoplossingen hebben wij reeds eenigen tijd onder handen.

³⁾ Proc. Physiol. Soc. May 16, 1903.

⁴⁾ Zie voor physiologische werkingen van radiumstralen o.a. Mme. CURIE, Untersuchungen über die radioaktiven Substanzen (übers. v. KAUFMANN), Braunschweig 1904, 90—92; RUTHERFORD, Radio-Activity, Cambridge 1904, 176, 177.

⁵⁾ Proc. Cambr. Phil. Soc. **12**, 260.

⁶⁾ ibid. **12**, 424.

⁷⁾ GIESEL, Ber. deutsch. chem. Gesellsch. **35**, 3605 (1902).

⁸⁾ Proc. Roy. Soc. London **72**, 204 (1903).

⁹⁾ Atti accad. dei Lincei (5) **13**, 269 (4 Sept. 1904).

¹⁰⁾ Uit de fabriek van R. STAMER, te Hamburg.

¹¹⁾ Zeitschr. f. phys. Chem. **21**, 495 (1896). Deze waarneming geeft den indruk van niet onder de gunstigste omstandigheden voor het welslagen genomen te zijn en lokt uit tot eene herhaling.

stralen op chloorknalgas trachtte te vinden, waarbij hij de stralen door een aluminiumplaatje, dat bedekt was met een dunne laag paraffine, in het toestel liet treden, echter met negatief resultaat (na 1 uur belichting).

Door de bekende onderzoeken van BUNSEN en ROSCOE¹⁾ over de werking van het licht op chloorknalgas er toe gebracht, den invloed van radiumstralen op dit gasmengsel te onderzoeken²⁾, begrepen wij, ook in verband met de zeer kleine hoeveelheid radiumbromide, die wij tot onze beschikking hadden, dat het noodzakelijk was, een apparaat op te stellen, dat eene nauwkeurige waarneming toeliet, en zorg te dragen, uiterst lichtgevoelig chloorknalgas te bereiden.

Eerst na herhaalde malen het apparaat gewijzigd te hebben, ten einde allerlei factoren, die invloed konden uitoefenen of bleken uit te oefenen, buiten te sluiten, gelukte het ons eene werking van de radiumstralen te vinden.

Ten deele werd de door BUNSEN en ROSCOE gebruikte opstelling door ons toegepast.

Het chloorknalgas werd door electrolyse van zuiver 25-procentig zoutzuur bereid in het vat A³⁾. Als elektroden dienden twee graphietstaafjes⁴⁾, die gestoken waren door een caoutchoukstop, welke in het vat met een laagje paraffine bedekt werd. De stroom werd geleverd door vier Bunsenelementen⁵⁾.

Het chloorknalgas werd in D en E gewasschen met water. Het waschfleschje E was door een slijpstuk F verbonden met de driewegkraan G, die toeliet, dat eerst gedurende eenige uren het gasmengsel naar buiten ontweek. Daarna werd het gedurende eenige dagen door het belichtingsvaatje H en het waschfleschje L geleid. Het vaatje H was voorzien van een ingesmolten buisje I, waarvan de onderste

¹⁾ Pogg. Ann. **96**, 373; **100**, 43, 481; **101**, 235; **108** 193 (18 —18); zie ook MELLOR en RUSSELL, Proc. Chem. Soc. 1902; MELLOR, Proc. Chem. Soc. 1904; BEVAN, Phil. Trans. 1903, 71; Proc. Roy. Soc. **72**, 5 (1903).

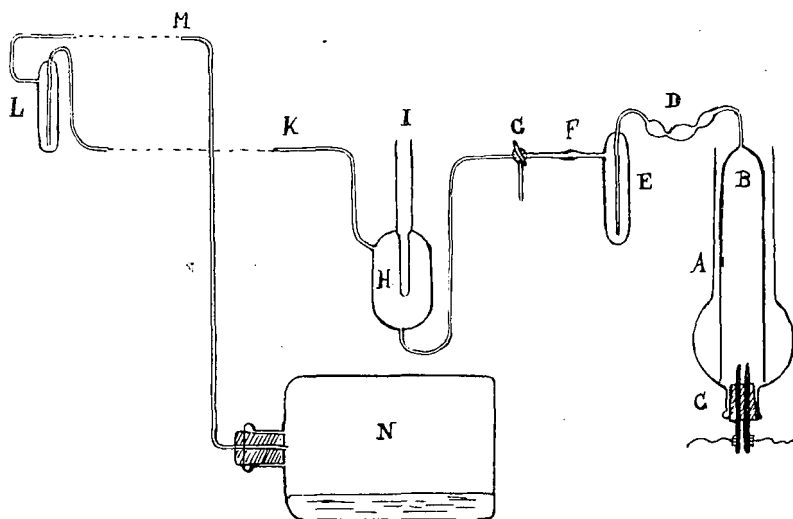
²⁾ PELLINI en VACCARI's onderzoek kwam eerst einde Oct. door het Chem. Centr. Bl. 1904, II, 1197 tot onze kennis, toen wij reeds eenige maanden met onze proeven bezig waren.

³⁾ De figuur is, wat de hoofddeelen betreft, geteekend op ongeveer $\frac{1}{5}$ van de ware grootte.

⁴⁾ van WARMBRUNN, QUILITZ & Co., Berlin N.

⁵⁾ De vloeistof, waarin de koolstaven geplaatst waren, was verkregen door vermenging van 1 vol. d. sterk salpeterzuur, 1 vol. d. sterk zoutzuur en 2 vol. d. verdund zwavelzuur (1 : 20), terwijl de vloeistof, waarin de zinkcilinders zich bevonden, samengesteld was uit 20 vol. d. water, 1 vol. d. sterk zwavelzuur en 1 vol. d. sterk zoutzuur. Daardoor werd de ontwikkeling van stikstofperoxyde voorkomen.

helft zeer dun was. Het buisje met 5 m.gr. radiumbromide¹⁾, dat eveneens zeer dunwandig was, paste juist in dat onderste gedeelte en kon met behulp van een draadje, dat er aan vastgelakt was, in- en uitgebracht worden. In het vaatje H bevonden zich 2 c.c. water. Het waschfleschje L was zoodanig met de horizontale buis verbonden en met zooveel water gevuld, dat, bij het doorleiden van het chloorknalgas, dit een druk had te overwinnen, die vrijwel evengroot was als de druk, later op het gasmengsel uitgeoefend, wanneer het water uit L gedeeltelijk gebracht werd tot in het begin van de horizontale buis²⁾. Op deze wijze werd verkregen, dat, na de verplaatsing van het water, het evenwicht in het apparaat tusschen het gasmengsel en de oplossingen in belichtingsvat H en waschfleschje L zich sneller weer instelde.



De buis K, die L en H verbond, was ongeveer 75 c.m. lang en 2 m.m. wijd en voorzien van een schaal van millimeterpapier.

Het water werd uit het waschfleschje in de buis gebracht door, na de kraan G gesloten te hebben, het vaatje korten tijd te belichten door een ruit heen, die in den wand van den thermostaat was aangebracht, waarin zich het vaatje bevond. De links aan L gesmolten buis, die gedurende het doorleiden van het gas met eene in de buitenlucht voerende buis verbonden was, werd nu door middel van een stukje dikwandig caoutchoukbuis bij M verbonden met de

¹⁾ uit de fabriek van R. STAMER, te Hamburg.

²⁾ aan de linkerzijde in de figuur.

naar de flesch N gaande capillaire buis, waarna de verbindingsplaats ondergedompeld werd in een bakje met kwik. De flesch N, die zich te zamen met het belichtingsvaatje in den thermostaat bevond, diende om den invloed van de veranderingen in den luchtdruk te elimineeren. Zij had een inhoud van ongeveer 1 L., was afgesloten door een caoutchoukstop en verzwaard met kwik, dat met een laagje water bedekt was.

De thermostaat werd met behulp van een toluolregulator op 25° gehouden. Als roerder diende een roertoestel volgens OSTWALD met aluminiumwieken, in beweging gebracht door een klein vlammetje, dat omgeven was door een metalen trechttertje, zoodat de thermostaat daardoor niet belicht werd. Geheel bevredigend was deze wijze van roeren niet, omdat toch nog kleine temperatuursverschillen tusschen belichtingsvaatje en flesch voorkwamen, die zich uitten in verplaatsingen van het water in de horizontale buis.

Het geheele apparaat was opgesteld in een donkere kamer. Boven-dien was het belichtingsvaatje nog omgeven door een zinken kap, die alleen bij het belichten (voor het brengen van het water in de huis en het nagaan der gevoeligheid) en ook bij het in- en uitbrengen van het radiumbuisje korten tijd verwijderd werd. De horizontale buis was bedekt met zwart papier; andere buizen waren, voor zoover noodig, zwart gevernist.

Bij de eerste proeven werd het radiumbuisje onbedekt in het busje van het belichtingsvaatje gebracht, later werd het met zwarte vernis bedekt, zoodat het phosphorescentielicht geheel tegengehouden werd.

In sommige proeven trad het evenwicht tusschen gasmengsel en vloeistof zeer langzaam op, in andere bleek het gasmengsel te weinig lichtgevoelig te zijn. Ook kwamen wel verplaatsingen van den meniskus voor, die door ons aan geen bekende oorzaak konden worden toegeschreven.

De gevoeligheid werd onderzocht door eene kaarsvlam op een $\frac{1}{2}$ M. afstand van het venster van den thermostaat te brengen, na de zinken kap van het vaatje verwijderd te hebben, en de verplaatsing van den meniskus waar te nemen. (*Zie de Tabellen op pag. 46.*)

Wij hopen binnenkort in staat te zijn deze proeven (ook met *droog* chloorknalgas) te herhalen met eene grootere hoeveelheid radiumbromide en dan tevens den invloed na te gaan van de radiumstralen op de inductieperiode¹⁾ bij belichting met een constante lichtbron.

¹⁾ BUNSEN en ROSCOR, l.c.; PRINGSHEIM, Wied. Ann. **32**, 334 (1887).

TABEL I¹⁾.

Tijd in uren.	Stand meniskus in m.M.	Tijd in uren.	Stand meniskus in m.M.
0	110		
1.5	109	95.5	215 Radium uitgenomen
3.5	110	101.5	215
5.5	109	120.5	218.5
23	112 Radium ingebracht	144.5	120.5 Radium ingebracht
25.5	111.5	146.5	222
27.5	127	150.5	246
30	129	167	308
47	141	170	312 Radium uitgenomen
53.5	150	172	312.5
71	176		

TABEL II²⁾.

Tijd in uren.	Stand meniskus in m.M.	Temp.	Tijd in uren.	Stand meniskus in m.M.	Temp.
0	490	25° 2	98.75	548	25° 23
20	487.5	25.5	120.25	535 Ra. ingebracht	25.24
26.5	490	25.4	139.75	600	25.23
45.5	495	25.3	141.75	608 Ra. uitgenomen	25.3
49.5	504	"	146.75	611	25.27
50.5	497.5	25.25	164.25	612.5	25.25
68	508 Ra. ingebracht ³⁾	25.2	170.25	601 Ra. ingebracht	25.26
74.5	503	25.27	178.25	600	25.2
92	559	25.2	188.25	637	25.3
95.25	559 Ra. uitgenomen	25.23	190.75	657 Ra. uitgenomen	25.3
96.25	558 ⁴⁾	25.35	193.25	654	25.25

Ook is het wellicht van belang een mogelijken invloed te onderzoeken

¹⁾ radiumbuisje onbedekt.

²⁾ radiumbuisje zwart gevernist.

³⁾ Bij graphische voorstelling van deze getallen, blijken de gedeelten van de lijn, die de waarnemingen vereenigen, welke verricht zijn tijdens de aanwezigheid van het radium, evenwijdig te loopen (dus snelheid evengroot).

⁴⁾ thermostaat bijgevuld.

op het door PRINGSHEIM¹⁾ bestudeerde verschijnsel van de plotselinge uitzetting van chloorknalgas bij momenteele belichting.

Deze proeven werden verricht met hulpmiddelen, ten deele bekostigd uit eene subsidie, aan een van ons welwillend verstrekt door het Provinciaal Utrechtsch Genootschap van Kunsten en Wetenschappen.

Helder, Januari 1905.

¹⁾ I.e., zie ook VON RECKLINGHAUSEN, Zeitschr. f. phys. Chem. **14**, 491 (1894).

Over de vermeende allotropie van het goud

DOOR

W. J. VAN HETEREN.

Eerste Mededeeling.

Bij zijne thermochemische onderzoekingen over het goud besluit JULIUS THOMSEN¹⁾ tot het bestaan van drie allotropische toestanden, die zoowel in uiterlijk alsook in energie verschillen en door hem onderscheiden worden als Au , Au_α en Au_β .

Het Au wordt verkregen, wanneer men eene neutrale oplossing van goudchloride met zwaveligzuur praecipiteert, als een vrij sterk samenpakkende massa. Wordt daarentegen het goud door het zelfde reductiemiddel uit eene bromideoplossing neergeslagen, zoo verkrijgt men een zeer fijn, donker poeder, dat zelfs bij droging zijnen poedervorm behoudt en Au_α wordt genoemd. De derde modificatie, Au_β , ontstaat bij de behandeling van het goudchloruur of -bromuur resp. met HCl of HBr en eveneens door reductie van het bromuur of joduur met SO_2 . Ook deze is een fijn poeder, maar in tegenstelling met het Au_α metaalglanzend.

Uit verschillende warmtecijfers, door THOMSEN direct gemeten, besluit hij, dat men hier met drie allotropische modificaties te maken heeft en berekent hij, dat bij den overgang van Au_α in Au per gram-atoom goud eene warmtehoeveelheid van 3210 calorieën ontwikkeld wordt en bij den overgang Au_β — Au zelfs 4700 cal., of kortweg:

$$Au_\alpha = Au + 3210 \text{ cal. en } Au_\beta = Au + 4700 \text{ cal.}$$

Reeds uit hetgeen THOMSEN zelf zegt bij de bespreking van de bereiding en eigenschappen der onderzochte goudverbindingen, kan

¹⁾ Thermochemische Untersuchungen Bd III p. 382, Leipzig 1882. Ook: Journ. f. prakt. Chem. (2) **13**, 337 en 348 (1876).

twijfel ontstaan, of er werkelijk verschil bestaat tusschen de α - en β -modificatie. We lezen toch op pag. 389: »Durch schweflige Säure wird die Bromidlösung reducirt, wobei sich *erst Bromür, dann Gold*¹⁾ bildet» De vorming van het bromuur toont hij op de volgende wijze aan: eene bromideoplossing wordt in eene zeer verdunde zwaveligzuuroplossing gebracht; de donker gekleurde oplossing van het bromide wordt dan totaal ontkleurd, zonder dat zich een neerslag vormt. Bij toevoeging van eene joodkaliumoplossing zet zich het goudjoduur als een geel poeder af, zoodat in de kleurlooze oplossing goudbromuur aanwezig moet zijn. Laat men echter de door het zwaveligzuur ontkleurde bromideoplossing eenige minuten staan, dan slaat goud neer, en kleurt de vloeistof zich weer sterk bruin door het bij de ontleding van het bromuur gevormde bromide.

Nu is reeds boven gezegd, dat bij de reductie met zwaveligzuur uit eene bromideoplossing het Au ontstaat en uit eene bromuuroplossing met het zelfde reductiemiddel $A\beta$ verkegen wordt, terwijl zich bij reductie van het bromide intermediair bromuur vormt, zoodat ten slotte in beide gevallen het goud door ontleding van bromuur ontstaat. Mijns inziens zou dus verwacht worden, dat deze beide bereidingen een en dezelfde goudmodificatie zullen opleveren. Ik heb dan ook, zooals onder zal blijken, het $Au\beta$ niet uit het bromuur met SO_2 , maar uit het chloruur met HCl gemaakt.

Een onderzoek van PETERSEN²⁾ over de specifieke gewichten der drie modificaties heeft de volgende resultaten gegeven:

Au 19,39 $Au\alpha$ 19,44 $Au\beta$ 19,72

als gemiddelde waarden telkens uit drie bepalingen, waarbij als uitersten werden gevonden voor:

Au 19,31 en 19,45

$Au\alpha$ 19,40 en 19,50

$Au\beta$ 19,64 en 19,83

Hierbij merkt PETERSEN op, dat de beide eerste modificaties Au en $Au\alpha$ dus als identiek kunnen worden aangemerkt en de verschillen, bij het $Au\beta$ verkregen, door „Versuchsfehler” ontstaan kunnen zijn.

Verdere onderzoekingen over deze allotropie zijn mij niet bekend. Ik besloot derhalve te onderzoeken, of er verschil in oplosbaarheid bestaat bij deze verschillende modificaties en wel langs electrischen weg door het meten van de potentiaalverschillen, wanneer twee modificaties als omkeerbare electroden tegen elkaar geschakeld worden.

1) Cursiveering van mij.

2) Zeitschr. physik. Chem. **8**, 618. (1891).

Bij de bereidingen der verschillende hoeveelheden heb ik zooveel mogelijk stipt de voorschriften van THOMSEN gevolgd.

Het goud, dat mij ten dienste stond, was mij door Dr. C. HORTSEMA, Controleur-generaal bij 's Rijks munt, welwillend voor dit doel ter beschikking gesteld, waarvoor ik hem ook gaarne op deze plaats mijn hartelijken dank betuig. Het zeer zuivere materiaal werd in smalle reepen geknipt, met sterk zoutzuur overgoten, door druppelsgewijze toevoegen van geconcentreerd salpeterzuur in oplossing gebracht en dan met zwaveligzuur gereduceerd. Het verkregen praecipitaat was uitgangsprодукt voor de verdere bereidingen.

I. De gewone modificatie, het Au volgens THOMSEN's nomenclatuur, wordt verkregen door reductie van eene neutrale AuCl_3 -oplossing met zwaveligzuur. De neutrale goudchloride-oplossing maakt THOMSEN met water door ontleding van het goud-dubbelchloride. Dit Au_2Cl_4 bereidt hij door gedroogd chloorgas over (bij 176°) gedroogd, poedervormig goud te leiden, waarbij hij beschrijft, dat het chloor *volledig en zeer snel* geabsorbeerd wordt, wanneer eerst op een enkel punt de reactie door verwarming is ingeleid. Ik heb deze opgave niet bevestigd gevonden. Wel heb ik op deze wijze het dubbelchloride verkregen en daaruit de neutrale goudchloride-oplossing (d. w. z. eene vloeistof, die tegenover lakmoes eene zure reactie bezat, wat ik evenwel aan hydrolytische splitsing toeschreef); maar het aangewende goud was slechts voor een gedeelte omgezet. Eerst meende ik de reden hierin te moeten zoeken, dat het gebruikte goud zich min of meer tot klompjes had vereenigd en daarom heb ik goud met watervrijen borax in een agaten mortier *fijngewreven*, met water uitgewasschen en gedroogd, waarbij het zijn poedervorm behield; ook hier bleef het resultaat volkomen gelijk¹). Ook het gebruik van minder energisch gedroogd chloor en zelfs van vochtig chloor had niet het gewenschte gevolg.

II. Het Au_2 heb ik volgens twee methoden gemaakt.

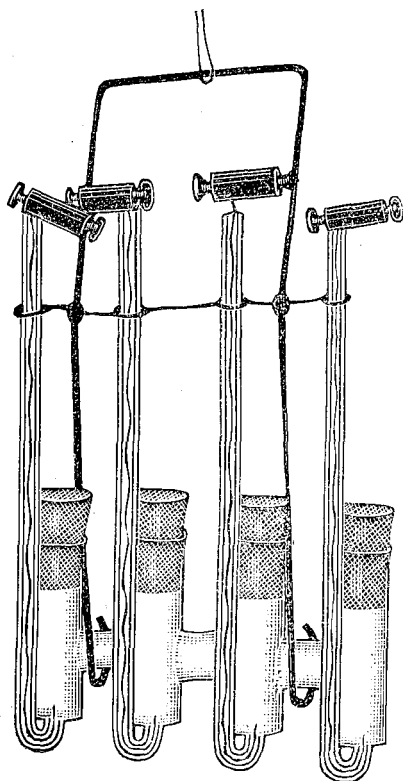
1^e Goud werd behandeld met (over NaBr gedestilleerd) broom, waardoor het dubbelbromide Au_2Br_4 wordt verkregen. Dit wordt door water ontleed in Au en AuBr_3 , dat door filtratie van het afgezette goud wordt gescheiden en met zwaveligzuur wordt gereduceerd. Ik zal dit in het vervolg noemen Au_2 No. 1.

2^e Het dubbelbromide wordt met 40%-ig broomwaterstofzuur overgoten en daarna broom toegevoegd, tot alles is opgelost. Bij afkoeling van de door de reactie verwarmde massa, kristalliseert het $\text{AuBr}_4\text{H} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$

1) Bij de verschillende proeven werd slechts eenmaal met niet gepoederd goud 58,5% door het chloor aangetast; anders steeds een geringer bedrag.

uit. Dit wordt in water opgenomen en met zwaveligzuur gepraecipiteerd: het aldus verkregen goud onderscheiden we als Au_z No. 2.

In uiterlijk verschillen deze slechts zeer weinig van het Au . Wel is de kleur van het Au_z over het algemeen iets donkerder dan die van het Au (die trouwens, gelijk bekend, ook bij gebruik van gelijke oplossingen nogal afhankelijk is van de meerdere of mindere verdunning, waarin gewerkt wordt), maar dat het Au_z als een zeer fijn poeder verkregen wordt en niet in samenpakkende klompjes heb ik niet kunnen constateeren. Dit is wel het geval bij de 3^e modificatie.



III. Deze derde modificatie werd door mij gemaakt uit $AuCl$ door behandeling met zoutzuur. Eene neutrale oplossing van $AuCl_3$ (zie boven) liet ik in eene vacuumexsiccator indrogen, waardoor geheel watervrij $AuCl_3$ wordt verkregen. Door verhitting hiervan op 185° gaat dit over in $AuCl$, dat in zoutzuur werd gebracht. Gelijk onder II reeds is opgemerkt, werd hier werkelijk een fijn, hel glanzend, poeder verkregen.

Om niet te groote hoeveelheden goud te moeten gebruiken, heb ik elementjes gebruikt van nevenstaanden vorm (op ware grootte afgebeeld). De platinadraden waren, om goed contact te verkrijgen, in het element spiraalvormig omgebogen¹⁾.

De metingen werden volgens de POGGENDORFF'sche methode uitgevoerd, met behulp van een compensatieapparaat (potentiometer-box van NALDER BROS. LONDON).

Het eerste elementje, dat werd opgebouwd, had als electroden achtereenvolgens: in het eerste en tweede been goud Au , zooals het bij de reductie verkregen was; in het derde been hetzelfde goud,

1) Zie over het gebruik van platina: KOHLRAUSCH. Zeitschr. f. physik. Chem. 33, 257, (1900).

maar zoo fijn mogelijk op de bovenbeschrevene wijze gepoederd (zie blz. 49) en in het vierde eindelijk het Au_z No. 1. Als electrolyt diende eene neutrale AuCl₃-oplossing, die in 40 ccm $\pm$ 4,5 gram watervrij goudchloride bevatte. Steeds werd het Au in het 1^e been tegen de andere drie electroden gemeten. Bij de metingen werd gebruik gemaakt van twee WESTON-normaal-elementen, die met de goud-elementen in denzelfden thermostaat stonden, welks temperatuur met een toluolregulator binnen $\frac{1}{10}^{\circ}$ konstant op 25° C. gehouden werd.

Tabel I geeft de resultaten in millivolts.

TABEL I.
Temp. 25°. Electrolyt: AuCl₃-oplossing.

Datum.	Au tegen:		
	Au	Au gepoederd.	Au _z No. 1.
5 Aug. 8.15 nam.	0,0	1,4	0,1
6 „ 10.35	0,2	0,5	0,5
2.45	0,45	0,35	0,6
7 „ 10.40	0,6	0,1	0,8
7.35	0,7	0,3	0,9

Au is pos.
ten opz. van Au_z

Uit deze eerste metingen volgt reeds, dat tusschen 2 hoeveelheden goud van hetzelfde preparaat geringe potentiaalverschillen optreden, en dat deze van dezelfde grootte zijn als de waarden, bij de twee verschillende modificaties gemeten, d. w. z. dat er hier geen verschil in vrije energie tusschen Au en Au_z No. 1 bestaat. Nu is het denkbaar, dat, waar hier geen potentiaalverschillen optreden, er bij eene andere temperatuur wel degelijk eene waarde voor den dag zou komen. Beschouwen we toch de bekende uitdrukking van VON HELMHOLTZ:

$$E_e = \frac{E_c}{n\epsilon} + T \frac{dE}{dT}$$

dan kan $E_e = 0$ zijn en E_c toch eene zekere waarde hebben, als:

$$- T \frac{dE}{dT} = \frac{E_c}{n\epsilon}$$

Eene berekening van den temperatuurscoëfficiënt met gebruikmaking van $E_c = 3210$ cal. gaf, dat dan bij 0°C. eene electromotorische kracht van bijna 4 millivolt zou moeten bestaan, eene grootheid, die met voldoende

nauwkeurigheid te bepalen is. Daarom zijn de twee volgende elementen No. 2 en 3 ook bij 0° C. gemeten. In No. 3 heb ik als electrolyt een 8-procents oplossing van NaAuCl_4 gebruikt, daar bij No. 1 zich eene geringe hoeveelheid goud uit de oplossing op het glas had afgezet¹⁾. Verder waren de elementen op gelijke wijze gevuld. De metingen zijn in Tabel II weergegeven, terwijl in tabel III zijn aangeteekend de waarden, gevonden met andere elektroden bij 25° C.

TABEL II.

Temp.	Datum.	Electrolyt: AuCl_3 ; Au tegen:			Electrolyt: NaAuCl_4 ; Au tegen:		
		Au	Au gepoederd.	Auz No. 1.	Au	Au gepoederd.	Auz No. 1.
25°	8 Aug. 9.05	0,7	0,3	0,8	0,55	0,0	0,15
	9 „ 10.30	0,7	0,5	0,9	0,6	0,3	0,3
	1 „ 1.40	0,7	0,45	0,9	0,7	0,35	0,4
	10 „ 10.40	0,7	0,6	1,1	0,5	0,3	0,3
0°	2 „ 2.05	0,8	0,7	1,1	0,6	0,4	0,4
	5 „ 5	0,6	0,1	0,9	0,9	- 0,1	0,1
	11 „ 10.40	0,4	0,1	0,7	1,5	+ 0,1	0,05
	25° „ 3.15	1,1	0,2	1,8	1,6	0,3	0,05

TABEL III.

Temp. 25°. Electrolyt NaAuCl_4 .

Datum.	Au tegen:		
	Auz No. 1.	Auz No. 2.	Au _β
1 Oct. 8.05 nam.	0,1	0,25	0,15
2 „ 3.15	0,1	0,2	0,05
4 „ 4.30	0,05	0,2	0,00

Eene beschouwing dezer tabellen leert derhalve, dat er tusschen de verschillende modificaties slechts potentiaalverschillen gevonden zijn van de zelfde orde, als er tusschen twee hoeveelheden van een en dezelfde modificatie bestaan m. a. w. dat er geen verschil in oplosbaarheid geconstateerd is kunnen worden. Voor de Auz No. 1 modificatie is dit bij twee temperaturen 0° C. en 25° C. gevonden. Bovenstaande onderzoekingen wijzen er dus op, dat er geen reden bestaat hier over allotropie te spreken.

Het blijft nu nog eene open vraag, hoe de warmtecijfers te verkla-

1) Zie over het gebruik dezer electrolyten KOHLRAUSCH, l. c.

ren zijn, door THOMSEN gevonden. Ik stel mij voor de reacties, waarop THOMSEN zijne berekeningen baseert, aan een nader onderzoek te onderwerpen.

Tot slot een woord van hartelijken dank aan Prof. COHEN voor de groote belangstelling en hulp, mij bij dit onderzoek bewezen.

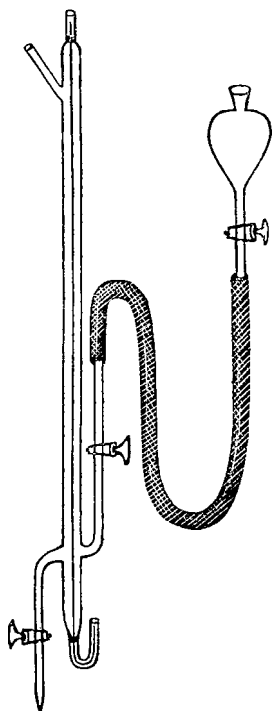
Utrecht, December 1904.

Een weerstandsburet.

DOOR

W. J. VAN HETEREN.

Hieronder laat ik de beschrijving volgen van een eenvoudig toestel voor het inschakelen van kleine, zeer nauwkeurig te regelen weerstanden, een *weerstandsburet*, die bij bovenstaande proefnemingen bij het compenseeren van electromotorische krachten volgens POGGENDORFF's methode gebruikt is en zeer goed heeft voldaan.



Eene dunne platinadraad is in de lengte door eene ongeveer 85 c.m. lange glazen buis gestoken en aan onder- en bovenkant door het glas heengesmolten, zooals nevenstaande figuur doet zien. Daar, waar het platina buiten de buis uitsteekt, zijn dunnere buisjes aangesmolten, die als kwikcontacten dienst doen. Hiertoe worden ze met kwikzilver gevuld, waarin dan de toeleidingsdraden van den stroom gestoken worden. De stroom zal dan den geheelen platinadraad in de buis te doorloopen hebben en dus een grooten weerstand ondervinden. Vullen we de buis nu met behulp van het kwikreservoir, dat met eene elastieken slang met de zijbuis rechts onderaan gemeenschap heeft, met kwikzilver, tot dit zoo volledig mogelijk de geheele buis vult, zoo is de weerstand natuurlijk zeer gering, daar nu eene dikke kwikkolom den stroom doorgang geeft. We kunnen nu elken weerstand tusschen deze twee uiterste waarden met

behulp van de buret inschakelen, door de buis meer of minder met

kwikzilver te vullen. Om de zeer fijne instelling, die ik noodig had, te kunnen verkrijgen, liet ik eerst door het openen der kraan rechts onderaan zooveel kwikzilver toevloeien, dat de weerstand iets te klein was geworden. Vervolgens werd er wat kwik uitgelaten door de kraan links onderaan, die eene buis met nauwe opening droeg, te openen, zoodat het kwikzilver druppelsgewijze kon afgelaten worden. De zijbuis, bovenaan aangebracht, dient om de lucht vrijen toegang te verleen en kan met eene kleine wattenprop afgesloten worden.

Doordat de platinadraad ingesmolten is, sluit men een min of meer vettig worden uit, zoodat er steeds goed geleidend contact is tusschen den draad en het kwikzilver. Zelfs het uitvloeien van een enkelen druppel gaf, bij de door mij gebruikte opstelling, eene merkbare verandering van weerstand.

Misschien zou eene verdeeling op de buis deze weerstandsburet ook dienstbaar kunnen maken voor onderzoekingen, waarbij de grootte van den ingeschakelden weerstand bekend moet zijn.

Utrecht, December 1904.

Bijdrage tot de Biographie van ROBERT MAYER.

DOOR

ERNST COHEN.

Door lezing van „die Mechanik der Wärme in gesammelten Schriften” van ROBERT MAYER, alsmede door die van „Kleinere Schriften und Briefe von ROBERT MAYER nebst Mittheilungen aus seinem Leben”, beide door WEYRAUCH uitgegeven (Stuttgart 1893) is het mogelijk zich een vrij volledig beeld te scheppen van den persoon en de ideeën van dezen GALILEI der negentiende eeuw. ¹⁾

Als bekend mag ondersteld worden, dat MAYER, geboren 25 Nov. 1814 te Heilbronn, waar hij ook later de medische praktijk heeft uitgeoefend, aan boord van den Hollandschen driemaster de „Java”, met baksteen en teer geladen, als scheepsdokter een reis naar Nederlandsch-Indië heeft meegemaakt (Februari 1840—Februari 1841).

Het is deze reis geweest, gedurende welke zijne eerste opvattingen omtrent de aequivalentie van arbeid en warmte zijn ontstaan. ²⁾

Om als dokter aan boord van een Hollandschen bodem te worden

¹⁾ Vergelijk de noot op pag. 57.

²⁾ Zie MAYER's „Autobiographische Aufzeichnungen in „Kleinere Schriften” S. 386 en 391; ook *ibid.* zijn dagboek over de Indische reis.

toegelaten, moest hij zich aan het examen voor officier van gezondheid onderwerpen.

„So traf ich ihn“, schrijft GUSTAV RÜMELIN¹⁾, de voortreffelijke kanselier der Universiteit Tübingen, „im Frühjahr 1839 eifrig mit holländischer Grammatik und Lectüre, auch mit französischen Uebungen²⁾ beschäftigt, und das Gespräch mit holländischen Wörtern und Participialconstructions spickend.“

Nu heb ik bij WEYRAUCH een brief van MAYER (aan zijnen vriend, den theoloog PAUL FRIEDRICH LANG), gevonden, gedateerd uit Heilbronn, 14 Mei 1839, van den volgende inhoud:

Lieber Freund!

Dein Bruder, der gestern hier durchpassierte, richtete mir aus, ich solle gleich schreiben, weswegen ich auch nicht säume, und zwar muss ich zuvörderst Dir vorwerfen, dass du Deinen Besuch bei mir unterliessest, ob Du gleich nicht in die Schweiz kamest, in welchem letzterem Falle die Sache ganz natürlich gewesen wäre. Jetzt, nachdem die Zeit verstrichen, wird es hart hergehen, wenn wir noch persönlich Abschied nehmen wollten. Da ich nämlich nach einem amtlichen Schreiben aus dem Haag, das ich letzten Freitag erhielt, bis zum 15. Juni mich stellen soll, so muss ich noch soviel besorgen und denken und thun und Abschied nehmen etc., dass ich mir kaum die Möglichkeit einer mehrtägigen Reise in der mir noch so kurzen Zeit denken kann, da ich längstens mit Anfang des nächsten Monats abreisen muss.

Op grond van dezen brief van MAYER mocht verwacht worden, dat er tot dusverre niet bekende data omtrent het door hem op Nederlandschen bodem atgelegde examen van Officier van Gezondheid der derde klasse³⁾ in de Haagsche archieven sluimerden. Aan de groote welwillendheid van Dr. J. BINNENDIJK, Inspecteur Generaal-Majoor te 's-Gravenhage, heb ik te danken, dat ik het proces-verbaal van MAYERS examen aan zijne biographie kan toevoegen. Dit stuk, dat in afschrift voor mij ligt, luidt:

¹⁾ Reden und Aufsätze von GUSTAV RÜMELIN, Freiburg i/B. 1881.

²⁾ Met het oog op zijn reis naar Parijs.

³⁾ Verg. „Kleinere Schriften“ pag. 14.

No. 760.

Proces-Verbaal
van afgelegd
examen in de
Hoogduitsche
taal voor Offi-
cier van Ge-
zondheid der
derde klasse
voor de ver-
eenigde mili-
taire genees-
kundige dienst
der Land- en
Zeemagt in de
Oost-Indiën van
den heer

Dr. J. R. MAYER.

Groot Rijks-Hospitaal ter Instructie te Utrecht.

Het jaar Eenduizend Achthonderd negen en dertig den twintigsten van Zomermaand zijn wij ondergeteekenden op iast van den Heer Inspecteur Generaal van de geneeskundige dienst der Land- en Zeemagt van 17 Juni 1839 No. 141 bijeengekomen in de Raadkamer van voornoemd Hospitaal om het examen afte nemen voor Officier van Gezondheid der derde Klasse voor de vereenigde militaire geneeskundige dienst der Land- en Zeemagt in de Oost-Indiën van den Heer Dr. MAYER, JULIUS, ROBERT, oud 25 jaren geboren te *Heilbronn* in het Koningrijk *Wurtemberg*.

Hiertoe de bepalingen van wel gemelden Heer Inspecteur Generaal, bevat in eenen rondgaanden brief van 11 September 1825 No. 75 ten grondslag nemende, zoo hebben wij hem op de navolgende wijze onder-
vraagd

De Heer J. J. MOURIX KUYPERS, Apotheker der 1e klasse over de Schei- en Artsenijmengkunde, over de geneesmiddelen- en kruidkunde.

De Heer Dr. G. A. F. QUARIN WILLEMIER, Officier van Gezondheid der 1e klasse over de algemeene en beschrijvende ontleedkunde en over de leer der geneesmiddelen.

De Heer Dr. J. F. KERST, Officier van Gezondheid der 1e klasse over de Heelkunde en Heelkundige Kunstbewerking.

De Heer Dr. en Prof. J. S. ALEXANDER, 1e Officier van Gezondheid over de Natuurkunde van den mensch en over de bespiegelende en beoefenende geneeskunde.

De Kandidaat de hem gedane vragen naar behooren beantwoord en ook tevens blijken zijner practische kunde gegeven hebbende, is door ons eenstemmig *bekwaam* geoordeeld om de betrekking van Officier van Gezondheid der *derde* Klasse met vrucht te kunnen waarnemen.

Gedaan ter plaatse, ten dage, maand en jaar als boven,

(w. g.) J. S. ALEXANDER.

„ KERST.

„ Dr. QUARIN WILLEMIER

„ J. J. MOURIX KUYPERS.

Ten slotte moge hieraan de opmerking worden toegevoegd, dat uit het register der processen-verbaal dezer examens blijkt, dat daarbij de volgende graden konden worden toegekend: *onbekwaam, bekwaam, zeer bekwaam en buitengewoon bekwaam.* ¹⁾

Utrecht, VAN 'T HOFF-Laboratorium.

November 1904.

¹⁾ Ik vestig nog de aandacht op de volgende werken, handelende over den levensloop van ROBERT MAYER:

E. DÜHRING, Robert Mayer der Galilei des neunzehnten Jahrhunderts. Einführung in seine Leistungen und Schicksale. Chemnitz 1880.

DEZELFDE. Robert Mayer, der Galilei des neunzehnten Jahrhunderts und die Gelehrtenunthaten gegen bahnbrechende Wissenschaftsgrößen. Zweiter Teil. Neues Licht über Schicksal und Leistungen. Leipzig 1895.

Nederlandsche Chemische Vereeniging.

Alhoewel met genoegen geconstateerd kan worden, dat het leden-tal steeds vermeerderd en de Vereeniging daardoor in kracht toeneemt, is toch de meerderheid der Nederlandsche chemici nog geen lid der Vereeniging.

Binnen kort zal daarom aan die niet-leden eene circulaire verzonden worden met eene opwekking om lid te worden.

Het Algemeen Bestuur hoopt, dat de leden krachtig zullen medewerken om diegenen voor het lidmaatschap te winnen, die er voor in aanmerking komen. De daartoe in te vullen formulieren zijn bij den ondergeteekende te verkrijgen.

De Secretaris:

D. J. HISSINK, Goes.

ADRESVERANDERINGEN.

A. J. ULTÉE, chem. doct., Tolsteegsingel 4c^{bis}, Utrecht.

Dr. J. REIDING, leeraar H. B. S. 3 j. c., Spoorsingel 22, Rotterdam.

Personalia, Industrieële Mededeelingen.

Prof. H. BEHRENS, die den 13den dezer te Delft overleed in den ouderdom van 63 jaar, was sedert 1 Januari 1875 hoogleeraar in de mineralogie, geologie en mijnontginning aan de Polytechnische School. Sedert 1899 doceerde hij ook de microchemie. Over zijn leven en werken hopen wij spoedig een bericht te kunnen opnemen.

* * *

Aan de universiteit te Groningen is het doctoraal examen in de scheikunde (cum laude, afgelegd door den heer F. H. v. D. LAAN.

* * *

Bij het Departement van Landbouw van Nederl. Oost-Indië zijn benoemd tot afdeelingsschef: de chef der III^e afdeeling van 's Lands Plantentuin Dr. W. R. TROMP DE HAAS en de chef der IV^e afdeeling van 's Lands Plantentuin Dr. W. G. BOORSMA; tot afdeelingsschef met den ambtstitel van chef-conservator, de chef-conservator van het aan 's Lands Plantentuin te Buitenzorg verbonden museum tevens informatie-bureau voor technische en handelsbotanie, de Heer C. W. J. HOYER, technoloog; tot adjunct-chef van het agricultuur-chemisch laboratorium, de adjunct-chef der III^e afdeeling van 's Lands Plantentuin Dr. A. W. K. DE JONG.

* * *

Indigo. No. LXXIII van de „Mededeelingen uit 's Lands Plantentuin” behelzende „Onderzoekingen aan het proefstation voor Indigo”, in 1903 en 1904 gedaan door den directeur J. HAZEWINKEL en door de Botaniste, mejuffrouw C. WILBRINK, is met eenigen spoed uitgegeven, omdat eerlang een belissing zal moeten worden genomen omtrent het al dan niet voortbestaan van dit station, met het oog op den gedrukten toestand, waarin de indigocultuur, vooral voor Midden-Java van belang, verkeert. Zoowel de scheikundige als de botaniste hebben er naar gestreefd, het vraagstuk op te lossen, om aan het kunstmatig product mededinging te kunnen aandoen en zij meenen den weg te hebben gevonden, die leiden kan naar succes, al is de eindpaal nog niet bereikt. Aan het slot der wetenschappelijke verhandelingen is een populair overzicht toegevoegd, waarop ook de eenvoudige mannen der praktijk zich een oordeel kunnen vormen.

(J.-B.)

Chemisch Jaarboekje.

Niettegenstaande veel moeite slaagde de redactie er niet in de *lijst der chemische fabrieken in Nederland* volledig te maken.

Zij roept daarom de hulp van de leden der Nederl. Chem. Vereeniging en andere belangstellenden in en verzoekt hun dringend de lijst, voorkomende in het Chem. Jaarb. 1904—1905, blz. 254—262, door te willen zien en haar de ontbrekende fabrieken of de fouten in die lijst te willen mededeelen.

Gaarne worden ook andere mededeelingen voor het Jaarboekje, dat 1 Sept. a.s. verschijnen zal, *spoedig* ingewacht.

Men gelieve alle inzendingen voor de redactie voorloopig te adresseeren aan ondergeteekende.

W. P. JORISSEN, *Helder*.

Ingekomen Verhandelingen.

CH. M. VAN DEVENTER, Over het vrije jodium in geïodeerde loog.

CH. M. VAN DEVENTER, Over de verklaring van de inwerking van sterk zwavelzuur op metalen.

D. J. HISSINK en J. G. MASCHHAUPT, De bepaling van zwavel en phosphorus in organische lichamen.

D. J. HISSINK, Phosphorzuurbepaling.

ERNST COHEN, Een fysisch-chemische caricatuur.