

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.

Nr. 14.

Amsterdam, 6 April 1907.

4^e Jaargang.

INHOUD: J. J. VAN HEST, Microscopische techniek. — Dr. J. BÖESEKEN, De allotrope phosphor-modificaties. — Nederlandsche Chemische Vereeniging. — Personalialia, vacatures, industrieele mededeelingen, enz. — Ingekomen verhandelingen. — Correspondentie.

Microscopische techniek.

DOOR

J. J. VAN HEST.

Vervolgt men de geschiedenis der microscopen van af VAN LEEUWENHOEK tot op heden, dan is steeds een trapsgewijze verbetering der lenzen, statieven en verlichtingsapparaten waar te nemen. Laat men de technische bewerking der onderdeelen ter zijde, dan ziet men dat er bij de vervaardiging der microscopen in twee richtingen gewerkt is: 1^o om het vergrootend vermogen te verhoogen en ten 2^o om de verlichting der te onderzoeken objecten te verbeteren.

Dat in laatstgenoemde richting het hoogste nog niet bereikt is, bleek wederom uit den ultramicroscop, waarbij het vergrootglas, de microscop, in hoofdzaak hetzelfde gebleven is, maar wij door een zekere verlichting in staat zijn de aanwezigheid van zulke objecten aan te toonen, die beneden de oplosbaarheidsgrens der gewone microscopen liggen. Door zoodanige voorbeelden wordt het ons weer eens duidelijk gemaakt, dat voor een juiste waarneming van zeer kleine objecten, naast een goed vergrootglas, ook een goede en juiste verlichting dier objecten noodig is, en vooral dat men zich rekenschap geeft, hoe zij verlicht zijn op het oogenblik dat men hen waarneemt.

Bij een nauwkeurige studie van grootere voorwerpen bezien wij deze van alle kanten. Wij keeren nu deze dan gene zijde naar de lichtbron, wij bestudeeren de verschillende schaduwbeelden, en uit deze gegevens komen we ten slotte tot een zuivere kennis van de uiterlijke vormen, kleur enz. van het object. Is het een georganiseerd wezen, dan maken wij het open en beschouwen de vormen en de ligging der verschillende organen, om daarna van elk orgaan afzonderlijk den innerlijken bouw en de samenstelling benevens hunne functiën te bestudeeren.

De kennis, die wij langs dezen weg van grootere objecten hebben verkregen, trachten wij ook van de lagere organismen te verkrijgen. Wij ondervinden daarbij echter groote moeilijkheden. Wij onderzoeken de lagere organismen met doorvallend licht en uit de schaduwbeelden, die in ons oog geworpen worden, moeten we ons een beeld vormen hoe het object er ongeveer uit moet zien en welken vorm het hebben kan. Van ontleden der inwendige organen kan hierbij in het geheel geen sprake zijn.

De verlichting van grootere microscopische objecten leverde nimmer moeilijkheden op. Bij de microscopen van JANSSEN was de afstand van objectief en object, wegens het geringe vergrootend vermogen, zóó groot, dat het licht onbelemmerd op het object kon vallen en dit dus met opvallend licht bekeken kon worden.

VAN LEEUWENHOEK ondervond echter voor het eerst de onvolkomenheid der verlichting en dientengevolge ook de onvolkomenheid van het juiste zien der kleinere objecten. Zoolang zijn onderzoek zich beperkte tot insecten, wormpjes, vleugels en andere organen van dieren en planten, zag hij deze met opvallend licht, dus zooals hij gewoon was alle grootere objecten te zien. De toepassing van doorvallend licht bij doorschijnende lichamen was 'eene aanwinst, wijl hij daardoor een deel der inwendige structuur en organen kon waarnemen.

Waren hierbij de schaduwbeelden menigmaal te onduidelijk om daaruit een juiste voorstelling van het werkelijke wezen der objecten te verkrijgen, hij wist immers reeds, door het onderzoek met opvallend licht, met welke objecten hij te doen had, en was daardoor voor verkeerde gevolgtrekkingen gewaarborgd. Geheel anders werd het evenwel toen hij eenmaal de bacteriën ontdekt had. Hierbij verviel het bezien zijner objecten met opvallend licht, doch toen vervielen tevens de bewonderingswaardig nauwkeurige beschrijvingen en afbeeldingen, die hij nagenoeg altijd van zijne onderzochte objecten gaf. Zijne afbeeldingen van bacteriën zijn immers niets anders dan een

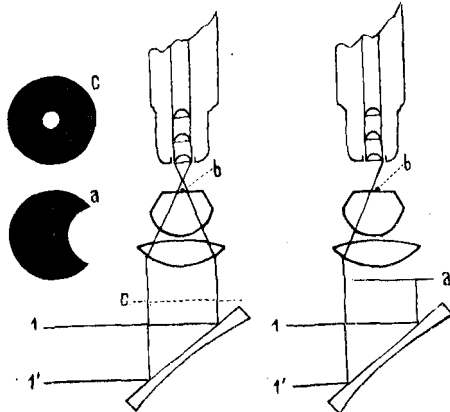


Fig. 1.

Fig. 2.

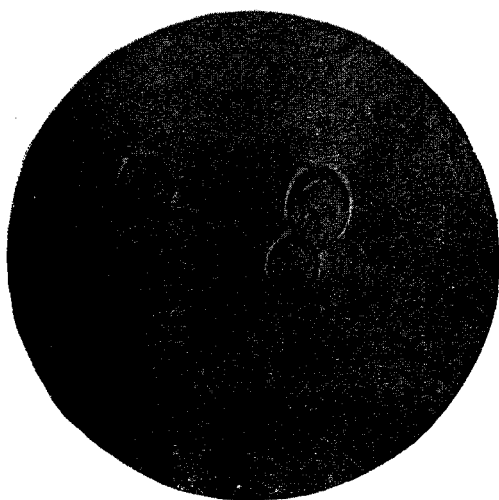


Fig. 3.



Fig. 4.

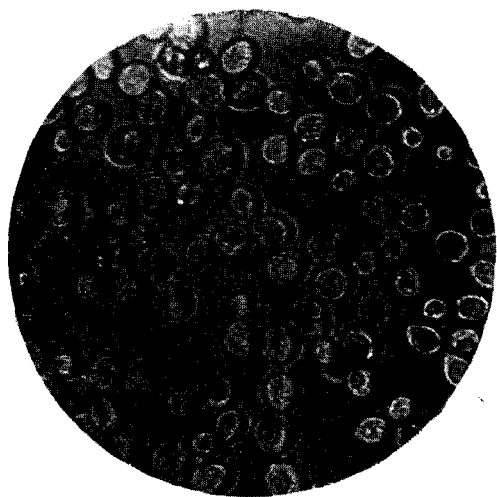


Fig. 5. $\frac{540}{1}$

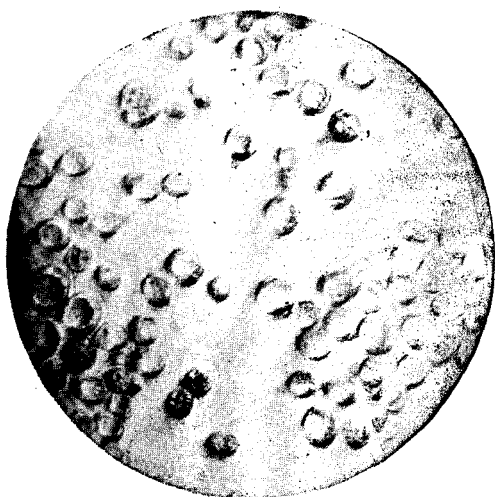


Fig. 6. $\frac{540}{1}$

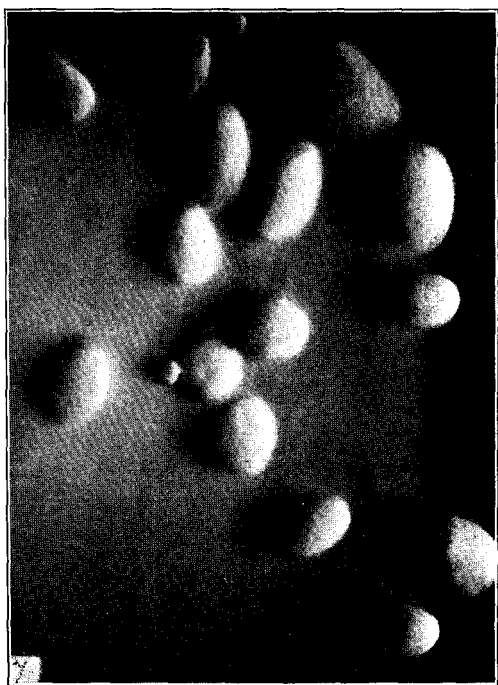


Fig. 7. $\frac{700}{1}$

cirkel voor micrococcen, een langwerpige vierhoek of trapezium voor bacillen, en verder lijnen, die in gelijken geest den omtrek voor spirillen aangeven. Alleen bij de wijn- en biergistcellen doet de teekening eenigszins aan een bol- of eivormig lichaam denken.

VAN LEEUWENHOEK was evenwel met zoo'n vage kennis zijner objecten allerminst tevreden en zocht naar middelen om hierin verbetering te brengen. Een dezer middelen was een hol metalen spiegelte ¹⁾ dat hij onder aan de objectieven bevestigde. De doervallende lichtstralen, die in het spiegelte vielen, werden daar teruggekaatst en op het object geworpen.

Dit spiegelte vindt men nog aan oude microscopen en voor zoo- verre ik het voor deze gelegenheid gebruikt heb, geeft het bij grootere objecten werkelijk een betere verlichting der oppervlakte van het object, doch is voor kleine objecten totaal onbruikbaar.

De „Vertikal-illuminator” is zeer goed bruikbaar voor objecten, die het licht terugkaatsen, maar onbruikbaar voor doorschijnende lichamen. Voor zoover mij bekend is, bestonden er verder geen hulpapparaten om gistcellen en bacteriën met opvallend licht te verlichten en ik vond het derhalve niet van belang ontbloot om de reeds in 1905 ²⁾ vermelde methode van oppervlakverlichting hier in 't kort mede te deelen. Deze methode is geene met opvallend licht in den waren zin des woords, doch men ziet de objecten toch alsof zij van boven verlicht waren, terwijl de verlichting in werkelijkheid slechts „zijverlichting” is, zooals uit fig. 1 en 2 wel duidelijk zal worden.

De lichtstralen l en l' strijken onder gewone omstandigheden kruislings over het object b henen en verlichten het door de convergeerende stralen, die van l en l' uitgaan, van alle kanten; bovendien komt er nog een krachtige verlichting van onderen, zoodat de verlichting aldaar zoo sterk wordt, dat men het object b , als het b.v. ongekleurde gistcellen of bacteriën zijn, in het geheel niet meer ziet.

Men neemt daarom voor het onderzoek van ongekleurde gistcellen of bacteriën den ABBE'schen condensator weg of men maakt hem onwerkzaam door een diaphragma c (fig. 1) aan te brengen, waardoor slechts een klein deel van den lichtbundel tot het object doordringt, en dit wordt dan ook uitsluitend van onderen verlicht (doervallend licht). Brengt men daarentegen in plaats van diaphragma c diaphragma

¹⁾ A. VAN LEEUWENHOEK, 116^e Brief aan de Royal Society van 12 Januari 1689, p. 100, en 66^e Brief van 12 Januari 1689, fig. 11 en 12.

²⁾ Wochenschrift für Brauerei, 1905, p. 105 en Centralbl. für Bakt., Abt. II. 1906, Bd. XVII p. 94 u. 95.

a (fig. 2) aan, dan bereikt slechts een klein deel van den lichtbundel l' (fig. 2) het object en wel zoodanig, dat het grootste gedeelte van den lichtbundel in schuine richting over het object strijkt en dit met behulp der convergeerende stralen zijdelings en van boven verlicht wordt. Door nu een zwak objectief te gebruiken, wordt de afstand tusschen condensator en objectief grooter en bijgevolg wordt de lichtbundel, die over het object heen strijkt, langer en de belichting van het oppervlak volmaakter. De mindere vergrooting van een zwak objectief moet men natuurlijk compenseeren door sterkere oculairen om de gewenschte vergrooting te verkrijgen. De mooiste beelden werden verkregen met objectief c (Zeiss, Paladino) en met de compensatie-oculair 8–18, ofschoon zij met elk ander systeem ook te verkrijgen zijn.

Zooals in de eerste mededeeling is aangegeven, wordt ook hetzelfde lichteffect verkregen door beide diaphragma's weg te laten en den spiegel zóó te draaien, dat de lichtstraal l daar, waar thans de lichtstraal l' , in den condensator valt, en ook door diaphragma c een weinig uit het centrum te draaien.

Om te doen zien, wat met deze verlichting te bereiken is, heb ik enkele fotografieën hierbij gevoegd, waaruit het verschil duidelijk blijken kan.

In de figuren 3, 4, 5 en 6 zijn biergistcellen afgebeeld. In fig. 3 en 4 ziet men dezelfde cellen, fig. 3 met doorvallend en fig. 4 met zijverlichting of opvallend licht gefotografeerd. Fig. 5 en 6 zijn gistcellen uit hetzelfde microscopische praeparaat, maar niet juist dezelfde cellen, fig. 5 met door- en fig. 6 met opvallend licht. Fig. 7 is een fotografische afbeelding van aardappelzetmeel, met oppervlakteverlichting.

De allotrope phosphor-modificaties

DOOR

J. BÖESEKEN.

(1) Bij gelegenheid van een onderzoek over de werking van aluminiumchloride bij de condensatie van de phosphorhalogeenvbindingen met benzol, was het ook wenschelijk het gedrag van den phosphorus zelf na te gaan, zooals ik dit voor eenigen tijd met de zwavel en hare chloriden (Recueil XXIV p. 209) heb uitgevoerd.

Terwijl de condensatie van het laatste element met benzol in tegenwoordigheid van den katalysator zoodanig verloopt, dat er bijna uitsluitend $(C_6H_5)_2S$, $(C_6H_4)_2S_2$ (thianthreen) en H_2S ontstaan, bleek de witte phosphorus zoo goed als geheel in den rooden over te gaan, welke niet verder op C_6H_6 inwerkt. Terwijl er bij koking van S, $AlCl_3$ en C_6H_6 stroomen zwavelwaterstof ontwijken, kan men, deze bewerking toepassende op een mengsel van benzol, aluminumchloride en P, de ontwikkeling van phosphorwaterstof ternauwernood aantoonen; uit de benzolische oplossing van den witten P, zet zich, vooral op het fijnverdeelde $AlCl_3$, de oranjerode phosphorus af.

Na uitkoken, eerst met benzol, daarna met zwavelkoolstof, ter verwijdering van den onveranderden witten P, werd de oranjerode massa met verdund zoutzuur op 't waterbad verwarmd, tot er geen aluminium meer in was, en nu met water uitgewasschen en in vacuumexsiccator gedroogd.

Dit product, dat alle eigenschappen van den SCHENCK'schen phosphorus had, (Ber. D. Chem. Gesell. 1903 pag. 979), bevatte echter slechts 75 % P, daarnaast C, H, O, en sporen S.... het had dus uit de verschillende reinigingsmiddelen elementen meegepraecipiteerd.

(2) Daar het zoowel aan SCHENCK (l.c.) als aan anderen (z.o.) gebleken was dat roode phosphorus, in tegenwoordigheid van oplosmiddelen ontstaan, nooit zuiver was, hetgeen door bovengemeld experiment bevestigd is, heb ik getracht deze omzetting te doen plaats vinden met aluminiumchloride alléén, door dit in volkomen zuiveren witten phosphorus te brengen.

Om phosphorus te reinigen is het echter niet voldoende hem aan de werking van chroomzuur-mengsel bloot te stellen; hij is dan wel volkomen kleurloos, maar bevat vrij aanzienlijke hoeveelheden water, die bij het vast worden mee worden gesleept.

De kleurlooze, geheel doorzichtige pareltjes van den vasten phosphorus, in vacuo bij 40° gedroogd, bevatten nog 2—4 % water. (Daar hiermede bij het vaststellen der physische constanten niet voldoende rekening is gehouden, heb ik 1^e van dezen waterhoudenden P de densiteit en het stolpunt bepaald, en daarmede cijfers verkregen, die in overeenstemming waren met de nauwkeurigste opgaven in de literatuur :

$$\begin{array}{l|l} d_{18} = 1.824 & d_{10} = 1.826 \text{ (KOPP, Liebig's Ann. 1855 pag. 169).} \\ \text{Stp} = 44.14 & 44.17 \text{ (DESAINS, Ann.de ch. et ph.(3) XXII p. 439.)} \end{array}$$

$$d_{20} = 1.823 \text{ (PISATI en DE FRANCHIS Ber. 8 p. 70).}$$

Daarna werd deze phosphorus eerst in vacuo bij 80° gedroogd, daarna gedestilleerd. De constanten bedragen nu:

$$d_{18} = 1.831$$

$$\text{Stp} = 44^{\circ}.77 \text{ (P} = 8\text{mm)}$$

(zie overigens eerstvolgende aflevering van 't Recueil).

Het aluminiumchloride werd versch gesublimeerd en daarna met den gereinigden en gedroogden P in aanraking gebracht, de buis geëvacueerd en geplaatst in een kokendwaterbad; de omzetting had direkt plaats, maar doordat AlCl_3 niet in gesmolten phosphorus oplost en de roode zich op het AlCl_3 afzet, kon zelfs met een belangrijke hoeveelheid van den katalysator niet alle witte phosphorus worden omgezet.

Daar AlCl_3 in vacuo reeds bij 150° vluchtig is, heb ik getracht, behalve den onveranderden P, ook den katalysator door vervluchtiging te verwijderen. Dit gelukte echter niet; de roode phosphorus bleek beide stoffen vast te houden —; het werd daarom eerst weer met CS_2 , nu in de kou, gedegereerd, ten slotte met water het AlCl_3 verwijderd —; hoewel het product veel zuiverder was dan het met benzol verkregene, bevatte het toch slechts 94.3 % P, daarnaast 0.7 % H. Daar er geen andere elementen in konden worden aangetoond, moet de rest dus uit zuurstof bestaan.

(3) Daar het te verwachten was dat de omzetting in een gemeenschappelijk oplosmiddel (zooals het benzol tot op zekere hoogte was), veel sneller zou verlopen, heb ik het PCl_3 daarvoor uitgekozen, omdat de roode phosphorus daarmee het minst zou verontreinigd worden.

Hoeveelheden van 5 gram drogen witten phosphorus werden in 100 gr. versch gedestilleerd PCl_3 opgelost, waarbij de vloeistof op waterbad tot op zijn kookpunt (74°) verwarmd werd, daarna werd er 5 gr. gepoederd AlCl_3 aan toegevoegd. Onder sterke opkoking, ontstaat een oranjeroode brei, die de hoofdmassa van den katalysator insluit; er werden nog tweemaal 5 gr. AlCl_3 aan toegevoegd. De geheele vloeistof is nu na enkele minuten kokens in een poreuze, oranjeroode massa veranderd; het PCl_3 wordt in een drogen CO_2 stroom afgedestilleerd, na afkoeling wordt droog CS_2 toegevoegd, waarmee men de massa eenige dagen in de kou laat staan [bij uitkoking ermede wordt de phosphor C en S houdend], dit wordt eenige malen herhaald, totdat er geen witte P meer in oplossing gaat. Daar het AlCl_3 (z.v.) niet in vacuo is te verwijderen, heb ik getracht het met drogen æther, waarmee het zich zeer gemakkelijk verbindt, te extraheeren; al het aluminium kon echter niet verwijderd worden. Met absoluten alkohol

werd wel het Al weggenomen, maar nu bevatte de phosphorus wederom C; ik heb mij ten slotte moeten vergenoegen het produkt met ijswater te ontleden... Al en Cl gingen spoedig in de waterige vloeistof over, maar de oranjerode phosphorus was H en O houdend. Als de stof na uitwassching snel in vacuumexsiccator gedroogd was, bevatte het die elementen ten naasten bij in de atoomverhouding 2:1.

(4) Uit deze onderzoeken en die van SCHENCK blijkt dat de bij lage temperatuur gewonnen roode P het karakter heeft van een colloïd, omdat hij uit al hare oplosmiddelen op 't oogenblik van zijn ontstaan een gedeelte medesleept: hij is dan ook isotroop. Hiermede staat ook in verband, dat bij de uitwassching met gedestilleerd H₂O van 't bovenbeschreven produkt dit door het filter heen begon te loopen, zoodat ik het met verdund HCl heb gereinigd en in vacuumexsiccator boven kalk heb gedroogd.

A. MÜLLER (Ber. 1904 p. 14) heeft trouwens aangetoond dat ook uit den handelsphosphorus een suspensie is te verkrijgen, die na 24 uur kon worden gefiltreerd; dit roode filtraat had de eigenschappen van een colloïdale oplossing: zij kon bijv. door NaCl worden gesedimenteerde (z. v. o.)

Ook SCHENCK (Zeitschr. f. Elektr. Ch. 1905 p. 117) vergelijkt zijn bij 172° verkregen scharlakenrooden phosphorus met een gel. Ik heb het volgens SCHENCK geprepareerde produkt geanalyseerd en hierin o.a. gevonden 89.7 % P en 1.4 % H; aannemende dat de rest O is (er was geen Br meer in) is de gewichtsverhouding H:O niet zoo heel ver van 1:8 verwijderd, vooral in aanmerking nemende de moeilijkheden aan een juiste H-bepaling verbonden. De roode phosphorus, die onder medewerking van licht ontstaat, is quantitatief onderzocht door MICHAELIS en v. ARENDT (Lieb. Ann. 314 pag. 270). Ook zij vonden, wanneer P zich uit CS₂ oplossing afzette, een aanzienlijk gehalte aan C en S. Zoodra het oplosmiddel water bevatte, was de phosphorus zuurstofhoudend.

Zij interpreteren deze proeven echter anders en nemen aan, dat het medeprecipiteeren van S een gevolg is van de ontleding van CS₂ door de zonnestralen; het zuurstofgehalte, wanneer er water bij is, wordt verklaard door de werking: $P_4 + H_2O = P_4O + H_2$ en zij vermoeden dat de roode korsten, welke zich op den phosphorus onder water afzetten, hoofdzakelijk uit dit suboxyd zullen bestaan.¹⁾

¹⁾ Daar zich deze stof direkt in waterige-alkoholische kali oplost, en een gehalte aan 88.9 % P bevatte, namen zij aan, dat het zoo goed als zuiver P₄O is; een H-bepaling werd echter niet verricht. (Vergelijk CHAPMAN en BURGESS, Journ. Chem. Soc. 79, pag. 1235).

(Op het al of niet bestaan van sub-oxyden hoop ik nader terug te komen).

RETGERS (Z. f. anor. Ch. V p. 222) heeft aangetoond, dat gewone gele phosphorus (die dus vermoedelijk waterhoudend was), aan de zonnewerking blootgesteld, isotroop bleef; gegeven de gemakkelijheid, waarmee de roode H en O vasthoudt, zal zich onder deze omstandigheden zeker de colloïdale phosphorus vormen. Daarentegen heeft PEDLER (J. of Chem. Soc. 1890, pag. 599) bewezen, dat wanneer de tropische zon inwerkt op den damp van volkomen zuiveren phosphorus, in 't SRENGEL'sche vacuum (vermoedelijk dus nog beneden 100°) zich anisotrope, d.w.z. zuivere, gekristalliseerde phosphorus vormde.

In ieder geval blijkt uit het medegedeelde dat de bij lage temperatuur afgescheiden phosphorus zich amorph afzet, wanneer hij afgezonderd wordt uit een oplosmiddel, waarmee hij een soort van vaste oplossing vormt; dat m. a. w. het al of niet amorph zijn van den rooden P ten nauwste samenhangt met de zuiverheid van het element.

Behalve van AlCl_3 en PBr_3 was het van jodium reeds lang bekend (BRODIE, Ann. d. ch. et ph. 1853 pag. 492), dat dit in hooge mate de eigenschap had witten P snel in rooden over te voeren; ik heb met den goed gedroogden P deze experimenten bij een temperatuur van 100° in een atmosfeer van droog CO_2 herhaald; met 0.2 gr. J op 5 gr. P was de omzetting in enkele uren afgelopen. Deze phosphorus vormde een harde massa, die onder CS_2 werd fijngewreven, ter verwijdering van onaangegrepen P; er werd aan dit oplosmiddel geen spoor jodium afgegeven; het kon er echter door uitkoking met zeer verdunde soda aan onttrokken worden, de phosphorus bevatte dan echter weer H en O, toch was hij veel zuiverder dan de met AlCl_3 verkregene, hij bevatte ruim 96 % P, *hij was voor een gedeelte gekrystalliseerd*: na uitkoken met sterke loog, waarin de hoofdmassa snel oploste, bleef een violet poeder terug, dat duidelijk anisotroop was. Hier, waar de hoeveelheid van den katalysator, wegens zijn oplosbaarheid in den witten P gering kon zijn, en er geen oplosmiddel noodig is, zien wij minder colloïdalen phosphorus ontstaan; was echter de phosphorus niet van te voren gedroogd, dan was het produkt wederom veel onzuiverder en lichter van kleur.

Het ontstaan en de eigenschappen van dezen amorphen phosphorus, doen levendig denken aan vele andere stoffen, waarvan amorphe naast gekristalliseerde modificaties bekend zijn, vooral ook aan sommige elementen, zooals C, Si en Sb; ook deze zijn in amorphen toestand in hooge mate onzuiver. De amorphe koolstof kan slechts

onder zeer bepaalde omstandigheden (bereiden uit suiker, uitgloeien bij 1000°) zuiver verkregen worden; amorph Si is daarentegen nooit zuiver, het bevat altijd de stoffen in wier midden het is ontstaan; of wanneer deze verwijderd konden worden SiO_2 (zie VIGOUROUX, Ann. d. Ch. et Ph. [7] 12, p. 153).

De oranjerode phosphorus, eenmaal ontstaan, is niet geheel te zuiveren, zonder dat hij verandering ondergaat; bij verwarming ontwijkt phosphorwaterstof, dan begint de massa donkerder te worden, waarbij zij zich langzamerhand in den anisotropen phosphorus omzet; verhit men een weinig hooger dan sublimeert het element, en er blijft een glasachtige massa terug, die grootendeels uit metafosforzuur bestaat (dat op zijn beurt hardnekkig phosphorus vast houdt).

(5) De eigenschappen van den door AlCl_3 verkregen amorphen P zijn verder als volgt:

s. g. w. 1,91. Hij kleurt zich met ammonia donkerbruin tot zwart, met soda chocolade-bruin; lost zich in waterige alcoholische alkaliën onder uiterst geringe gasontwikkeling op tot een donderroode vloeistof waaruit met verdunde zuren een geel poeder wordt gepraecipiteerd (MICHAELIS en PITSCH. Ann. 310, pag. 45). In verdunde waterige alkaliën lost hij bij zachte verwarming op, onder ontwikkeling van niet zelfontbrandbaar phosphorwaterstof. Door koken in water wordt hij langzaam aangegrepen, het daarbij ontwikkelde PH_3 kon met zilveroplossing worden aangetoond; zeer gemakkelijk lost zij in verdund HNO_3 op. Op geconc. H_2SO_4 werkt hij bij zachte verwarming heftig in; bij expositie aan vochtige lucht, wordt het oorspronkelijk neutrale produkt zeer snel zuur. Uit deze reacties volgt, dat hij indertisch is met de SCHENCK'sche scharlakenrooden P, alleen nog iets fijner verdeeld.

(6) Daar ook de suspentie, welke uit handelsphosphorus gewonnen wordt door dezen (na decanteren ter verwijdering van phosphorzuur enz.) met water te schudden, dezelfde eigenschappen had is dit een verder bewijs (z. b.) dat het handelsprodukt voor een deel uit de colloïdalen phosphorus bestaat. RETGERS (l.c.) en MUTHMANN (Z. An. Ch. IV p. 303) hebben er reeds op gewezen, dat hij een weinig van een isotrope stof bevatte. Hiermee is in overeenstemming, dat gewasschen en gedroogde handels P nooit een titer van 100 % bereikt. MICHAELIS en v. ARENDT (l.c. pag. 270, vonden 98.74, 99.56 in een oud praeparaat zelfs slechts 96.94 %. (z. o.)

Men kan uit de bereidingswijze besluiten, waarom de roode handelsphosphorus grootendeels anisotroop moet zijn, hij wordt namelijk verkregen door verhitting van witten P, nadat deze eerst zoo volledig

mogelijk van het opgesloten en meegenomen water is ontdaan... het verkregen produkt wordt daarenboven met bijtende soda behandeld, waarbij niet alleen de witte, maar ook en naar 't mij toeschijnt nog gemakkelijker de amorphe in oplossing gaat (Zie ook PEDLER (l.c.)).

Tusschen gekruiste nicols kan men zich er trouwens zeer gemakkelijk van overtuigen dat de roode phosphorus een sterk rood licht doorlaat.¹⁾

CHAPMAN (I. Chem. Soc. 75, pag. 937) heeft er op gewezen, dat de oorspronkelijke drukvermeerdering bij de verhitting van rooden P, welke waargenomen was door TROOST en HAUTEFEUILLE (Ann. Ch. en Ph. [5] 2 155), toe te schrijven was aan een onzuiverheid, welke P-damp deed ontstaan. Deze onzuiverheid is ongetwijfeld de colloïdale P, welke bij verhitting phosphorwaterstof ontwikkelt.

De anisotrope P heeft een s.gew. van 2.34 (HITTORF Pogg. Ann. 1865 pag. 193) de amorphe een van 1.91, hij is dus veel lichter. De handelsphosphor, die blijkbaar uit beide bestaat, moet dus door slibbing in de twee bestanddeelen verdeeld kunnen worden.

(7) Ik heb dit op de volgende wijze verwezenlijkt en aldus een zeer eenvoudige bereidingswijze van den zoogenaamden metallieken P gevonden.

Handelsphosphor wordt in een groote afzuigflesch gebracht en daarna met een krachtigen waterstroom de lichtere en fijnere deelen afgeslibd; er bleef na eenigen tijd een donkerviolet poeder achter.

Ter verdere reiniging werd het eenigen tijd met sterke natronloog uitgekookt, daarna met zeer verdund salpeterzuur, ten slotte met koud water gewasschen en in vacuumexsiccator gedroogd. De densiteit werd pyknometrisch bij 18° bepaald op 2.32 (als gemiddelde van twee bep.: 2.31 en 2.33), terwijl HITTORF voor de door hem door krystallisatie uit gesmolten lood verkregene (Pogg. Ann. 26 193) 2.34 opgeeft.

Het phosphorgehalte bedroeg 99.6 %... een ander monster had slechts 98.4 %; dit werd fijngewreven en nogmaals met sterke loog en verdund HNO₃ behandeld, waarna het 99.4 % P bevatte. (GIRAN Ann. de Ch. et Ph. [7] 30, pag. 216 geeft op dat de volgens HITTORF verkregen²⁾ 98.88 en 99.13 % P bevatte).

¹⁾ In het nieuwe handboek van GROTH (Chem. Krystallographie I pag. 17) wordt de waarneming van RETGERS aan onzuiverheid van de handelsphosphorus toegeschreven; uit het bovenstaande volgt, dat zij bijna geheel anisotroop is, al is van goed gevormde krystalvlakken ook niets waar te nemen.

²⁾ Hij merkt daarbij op dat hij een hoger rendement krijgt, wanneer hij niet van witten maar van den rooden handels P uitgaat, hetgeen niet te verwonderen is, daar deze er grootendeels uit bestaat.

De ontbrandingstemperatuur werd bepaald door het in een met asbest gevoerde ijzeren lepeltje in een luchtbad naast den bol van een geverifieerden kwikthermometer (voor hooge temperaturen) langzaam te verhitten: aldus werden voor 3 verschillende monsters 389° , 392° en 388° gevonden.

De *violette* phosphorus (deze benaming is van GIRAN (l.c.) en verdient alle aanbeveling) wordt niet aangetast door eenige uren kokens met water en verdunde zuren, met uitzondering van salpeterzuur, hij lost vrij snel in kokend HNO_3 1.25 op, waarbij slechts ongeveer de helft van den phosphorus in orthophosphorzuur is overgegaan, de rest in onder-phosphorzuur.

Door geconcentreerden H_2SO_4 wordt hij langzaam aangetast onder SO_2 vorming. Geconcentreerde loogen tasten hem bij kookhitte bijna niet aan (zeer evident verschil dus met amorphen phosphor, welke zeer gemakkeijk wordt opgelost), toch is na uren kokens nog duidelijke ontwikkeling van PH_3 (kleuring van een Ag opl.) aan te toonen.

Van daar dus ook dat de handels P bij koking met sterke loogen een flinke phosphorwaterstofontwikkeling vertoont, die spoedig in sterke mate vermindert.

(8) Uit de laatste waarnemingen en overwegingen volgt met beslistheid, dat gewasschen en gedroogde handelsphosphorus uit een mengsel bestaat van veel violetten en weinig colloïdalen P.

Het komt mij nu voor dat de colloïdale niet direkt bij de aflevering er in aanwezig is, maar langzaam door wateropneming ontstaat uit den zeer fijn verdeelden violetten P, die er, zooals een microscopisch onderzoek uitmaakt, in groote hoeveelheden in is. Na den overgang in 't colloïd treedt hierin een secundaire reactie op, waardoor zuren van den phosphorus en phosphorwaterstof ontstaan. (Colloïdale phosphorus bewaard in uitgekookt water en in geëvacueerde buizen wordt zuur en gaat naar phosphorwaterstof rieken).

In tegenwoordigheid van de zuurstof van de lucht zal er dan nog oxydatie bij komen. Om deze zienswijze nog wat te bevestigen heb ik den violetten P (99.4 % P) onder water en in agaten mortier fijn-gewreven en hem bij zachte warmte (30°) eenige weken laten staan. Na afwassching en droging in vacuumexsiccator bleek het P gehalte tot 98.1 gedaald te zijn en bij sublimatie bleef een residu achter.

Bij verder voortgezet afwisselend wrijven en onder weinig water laten staan vloog het praeparaat bij indroging tengevolge van het zich ontwikkelende phosphorwaterstof in de brand.

Ook in volkomen zuurstofvrije ruimten (zie ook PEDLER J. Ch. Soc.

1890, pag. 599) heeft er inwerking van den violetten phosphorus op water plaats; dit gaat steeds na eenigen tijd zuur reageeren; zelfs het grof gekrystalliseerde praeparaat, dat ik in den gesloten pyknometer eenige weken had laten staan, vertoonde dit verschijnsel.

Daarom zullen oude handelspraeparaten, die voor een te sterke oxydatie beschermd zijn geworden, ook na uitwassching en droging minder totaal P bevatten (meer colloïd) dan verse.

(9) Ten slotte moet nog de vraag beantwoord worden: Is de colloïdale P een nieuwe allotropie van den phosphorus? Ik geloof dat wij hierop ontkennend moeten antwoorden, aangezien hij eigenlijk meer als een onzuivere toestand van den violetten phosphorus is te beschouwen, die door die onzuiverheid belet wordt te krystalliseeren; met hetzelfde recht zouden wij het kiezelzuurgel een modificatie van bergkrystal mogen noemen¹⁾. Ik wijs hier op het eenigzins analoge geval van het zoogenaamde amorphe silicium. VIGOUROUX (l.c.) heeft het met zoo zorgvuldig mogelijk gekozen materiaal uit bergkrystal en magnesium bereid, daarna met HF en kokend geconcentreerd zwavelzuur gereinigd, toen in een drogen waterstofstroom gegloeid, en het resultaat was, dat het nog slechts voor 98 % uit silicium bestond. Dit amorphe silicium had daarenboven alle eigenschappen van het gekrystalliseerde, behalve dat er geen krystallen in konden ontdekt worden, zoodat het wel zeer de vraag is of wij wel van een amorphe modificatie van dit element mogen spreken.²⁾

En wanneer wij zien, welk een groote moeilijkheden het in zich heeft, om volkomen zuivere amorphe C te verkrijgen, een element, dat met toepassing van zeer hooge temperaturen kan gereinigd worden, dan komt het mij hoogst twijfelachtig voor, of wij er ooit in zullen slagen om den amorphen zeer actieven P zoodanig te reinigen, dat hij een gehalte van ten naaste bij 100 % aanwijst. Voorloopig moeten wij den colloïdalen P meer als een soort van oplossing, dan als een allotropie beschouwen.

Conclusies:

- 1^e. Er zijn slechts twee allotrope toestanden van den phosphorus met zekerheid bekend:

1) Ik sluit mij hierbij dus aan bij de opvatting van SCHENCK (l.c.).

2) Het is zeer goed mogelijk, dat vele uit waterige oplossingen verkregen sulfiden, bijv. van antimoon en van arseen ook eigenlijk geen bijzondere modificaten zijn ten opzichte der gekrystalliseerde sulfiden, maar dat zij tot elkander in hetzelfde verband staan als de oranje-roode tot den violetten phosphorus.

- a. De witte, regulaire, waarvan het s.gew. bij $18^{\circ} = 1.831$
en het stolpunt $= 44.77$ werden
bepaald, daar deze constanten tot nog toe met vochtigen P
waren vastgesteld.
- b. De violette anisotrope, s.gew. 2.31—2.34, waarvan een eenvoudige bereidingswijze werd medegedeeld.
- 2°. De scharlaken of oranjeroode P, waarvan eveneens een eenvoudige bereidingswijze werd gegeven, is een soort van colloïdale oplossing; hij houdt vooral de elementen van water zeer hardnekkig vast.
- 3°. De roode handelsphosphorus is een mengsel van veel violetten en weinig colloïdalen, welke laatste vermoedelijk in hoofdzaak door opneming van water uit den violetten ontstaat. Hij is de oorzaak van het vochtig worden van den P, tengevolge van secundaire ontleding, waarbij hygroscopische stoffen ontstaan.

Deze secundaire ontleding kan tengevolge van 't ontstaan van phosphorwaterstofverbindingen, tot zelfontbranding leiden.

In een volgende verhandeling hoop ik het een en ander mede te deelen over de gevolgde analytische methoden.

2° Chem. Lab. der Rijksuniversiteit te Groningen,
Januari—Maart 1907.

Nederlandsche Chemische Vereeniging.

Betreffende de Algemeene Vergadering, gehouden te Leiden op 3 April, waarover in de volgende aflevering een uitvoerig verslag wordt opgenomen, zij hier alleen het volgende medegedeeld:

Tot leden der *Commissie voor het nazien der rekening en verantwoording* van den penningmeester zijn benoemd de Heeren A. J. WIJNNE, J. F. B. VAN HASSELT en A. WOLTMAN.

Tot leden van het *Bestuur*, met ingang van 1 Januari 1908, werden benoemd de Heeren H. BAUCKE, technoloog, Prof. Dr. A. F. HOLLEMAN en Dr. W. P. JORISSEN.

Tot lid van de *Bibliotheek-Commissie* werd benoemd de Heer J. G. JURLING te Delft.

Het *Tarief voor chemische onderzoeken* werd aangenomen.

D. J. HISSINK, *Secretaris*, Goes.
(adres vanaf 8 April: Wageningen).

Personalialia, vacatures, industriële mededeelingen, enz.

Tot directeur der Hoogere Burgerschool te Soerabaja is benoemd de leeraar aan die school Dr. A. J. A. PRANGE.

* *

Met ingang van 6 April is, op zijn verzoek, eervol ontslag verleend aan Dr. J. M. M. DORMAAR, als assistent voor de scheikunde, en is, met ingang

van 16 April, op hun verzoek, eervol ontslag verleend aan Dr. A. J. ULTEE, als assistent voor de scheikunde, en aan Dr. A. MULDER, als assistent voor de scheikunde, allen aan de rijksuniversiteit te Leiden.

Benoemd voor het tijdvak van 6 April tot en met 31 December 1907, aan de rijksuniversiteit te Utrecht, tot assistent voor de scheikunde, de Heer Th. STRENGERS, thans assistent buiten bezwaar van 's rijks schatkist; en voor het tijdvak van 16 April tot en met 31 December 1907, tot assistenten voor de scheikunde de Heer H. DUTILH en de Heer J. W. LE HEUX, laatstgenoemde thans assistent buiten bezwaar van 's rijks schatkist.

Voorts is benoemd aan de rijksuniversiteit te Utrecht met ingang van 16 April tot assistent voor de scheikunde buiten bezwaar van 's rijks schatkist de Heer J. F. KRÖNER. (Stet.)

* *

Voor de benoeming van leeraar in de scheikunde aan de Hoogere Burger-school met 5 jar. cursus te 's-Gravenhage, hebben B. en W. de volgende voordracht opgemaakt:

I. Dr. H. J. VAN WIJK, 's-Gravenhage, II. Dr. D. M. KOOY te Alkmaar.

* *

De St. Ct. No. 78 bevat de statuten der volgende Naaml. Vennootschappen:
Lochemsche Lijm- en Gelatinefabriek, te Lochem. Doel: het maken van en handelen in uit beenderen verkregen producten en daarmede in den ruimsten zin aanverwante artikelen. Duur: 25 jaar. Kapitaal: f500.000. Inbreng: onroerende goederen, gebouwen, ondergrond en erven, te Lochem. De vennootschap wordt bestuurd door 2 of meer directeuren, onder toezicht van 3 of meer commissarissen.

Zeeppabriek voorheen J. L. Wolters, te Venlo. Doel: het vervaardigen en handel drijven in zeep en aanverwante artikelen en al datgene wat tot de uitoefening van het bedrijf noodig of gewenscht mocht worden geacht. Duur: 10 jaar. Kapitaal: f50.000. Inbreng: huizen, zeepziederij, erf, pakhuizen en tuin aan het Helschriksel te Venlo, benevens een zeepziedersbedrijf. Het bestuur der vennootschap is opgedragen aan eenen directeur onder toezicht van een of meer commissarissen.

Ingekomen verhandelingen:

R. N. DE HAAS, Wordenlijst van eenige oude chemische namen en uitdrukkingen.

B. WIGERSMA, Zelfstokers.

J. M. VAN BEMMELN, Het leven en de werken van H. W. BAKHUIS ROOZEBOOM in zijnen Leidschen tijd.

Ch. M. VAN DEVENTER, Over den stollingsdruk bij MOISSAN's bereiding van diamant.

H. J. F. DE VRIES, De bepaling van kali volgens de platinachloride-methode.

F. H. VAN DER LAAN, De destillatie-methode ter bepaling van het watergehalte in voedingsmiddelen.

N. SCHOORL, Bijdragen tot de microchemische analyse.

G. H. COOPS, De bepaling van humuszuren in den grond.

Correspondentie.

 Bestaat er in ons land eene betrouwbare firma, die het op zich kan nemen om jaarlijks duizenden meetinstrumenten (vooral butyrometers) te justeren? Men wordt beleefd verzocht opgaven dien-aangaande aan de Redactie te willen zenden.