Utrecht University Library
Partner in Science
Universiteit Utrecht

De explosieve platina-metalen

https://hdl.handle.net/1874/255419

Phys.
3 Juli 07.

TH. STRENGERS

DE EXPLOSIEVE PLATINA-METALEN

qu.
2

A. qu.
192

Diss Utrecht 1907

DE EXPLOSIEVE PLATINA-METALEN.

RIJKSUNIVERSITEIT TE UTRECHT
2375 915 6

FIRMA P. J. ZANDVLIET — UTRECHT.

cA 4 192

DE EXPLOSIEVE PLATINA-METALEN

PROEFSCHRIFT TER VERKRIJGING VAN DEN GRAAD VAN DOCTOR IN DE SCHEIKUNDE AAN DE RIJKSUNIVERSITEIT TE UTRECHT NA MACHTIGING VAN DEN RECTOR MAGNIFICUS Dr. S. D. VAN VEEN HOOGLEERAAR IN DE FACULTEIT DER GODGELEERDHEID VOLGENS BESLUIT VAN DEN SENAAT DER UNIVERSITEIT IN HET OPENBAAR TE VERDEDIGEN OP WOENSDAG 3 JULI 1907 DES NAMIDDAGS TE 2½ UUR DOOR

THEODORUS STRENGERS

GEBOREN TE NIEUWER-AMSTEL.

UNIVERSITEITS BIBLIOTHEEK UTRECHT

Aan mijn Ouders.

In dagelikse omgang met U, hooggeleerde COHEN, hooggeachte promotor, heb ik mijn laatste vijf akademiese jaren mogen doorlopen.

Gedurende geheel die tijd, maar vooral bij de bewerking van dit proefschrift, heb ik genoten van Uw voorlichting, van Uw steun. Letterlik dag en nacht waart Gij gereed mij te helpen. Veel redenen tot dankbaarheid heb ik jegens U, meer nog dan ik op deze plaats zeggen kan. Voor dit alles, voor het vele dat ik aan U verschuldigd ben, hartelik dank.

Ook U dank ik, hooggeleerde VAN ROMBURGH, wiens raad of steun ik nooit vergeefs heb gevraagd.

Ik vergeet U niet, BAKHUIS ROOZEBOOM, diepbetreurde leermeester.

Uw enthousiasme voor de wetenschap, de bezieling die van U uitging, de eenheid van geheel Uw levensopvatting, blijven leven voor mij.

En verder Gij allen, hoogleraren der Amsterdamse en Utrechtse Hogeschool, wier wetenschappelike leiding ik heb gezocht, van harte dank.

INHOUD.

Blz.

Inleiding 1

EERSTE HOOFDSTUK.

Histories overzicht 4

TWEEDE HOOFDSTUK.

Over het begrip allotropie. 27

DERDE HOOFDSTUK.

Voorstudies en Methoden 55

VIERDE HOOFDSTUK.

Onderzoek der Rhodium-zink-alliages 67

VIJFDE HOOFDSTUK.

Onderzoek naar de Samenstelling van het „explosieve rhodium" 77

ZESDE HOOFDSTUK.

Kalorimeterproeven 85

ZEVENDE HOOFDSTUK.

Onderzoek naar de invloed van de lucht op de vorming van „explosief rhodium". 91

ACHTSTE HOOFDSTUK.

Proeven om te trachten „explosief rhodium" langs andere wegen te bereiden 102

NEGENDE HOOFDSTUK.

De zink-alliages der overige platina-metalen en hun gedrag tegenover zoutzuur 108

Samenvatting der hoofdresultaten van het onderzoek 121

INLEIDING.

HEIDELBERG, 24 Mai 1869.

Mein theuerster Roscoe!

„Das Schreiben mit meinen noch nicht ganz geheilten Händen wird mir immer noch schwer, aber ich mag nicht noch länger mit der Antwort auf Ihren freundlichen theilnemenden Brief zögern, um Sie ganz über mich zu beruhigen. Die Ursache der Explosion ist mir bis jetzt noch unverständlich. Ich hatte ungefähr ein Pfund Rhodium und Iridium mit Zn und ZnCl, wie ich es beschrieben habe, dargestellt und bei 100° im Wasserbade getrocknet; bei der leisen Berührung des halberkalteten pulverigen Metalls mit dem Finger verpuffte die ganze Masse unter heftiger Feuererscheinung wie eingestampftes Schiesspulver, was mir um so räthselhafter ist, als ich dasselbe Pulver von anderen Platinrückständen in gleichen Quantitäten ganz gefahrlos in einer Reibschale öfters heftig gerieben habe und die früher geprüften Präparate dieser Art, im luftleeren Raume geglüht, gar kein Gas, namentlich kein Wasserstoffgas, ausgeben. Meine linke Hand, mit deren Zeigefinger ich die Masse berührte, hat mir die Augen gerettet, da Gesicht und Augen nur mehr oberflächlich durch den Feuerstrahl, welcher durch die Finger hindurch gelangte, verbrannt wurden.

Jetzt sind meine Augen bis auf die abgesengten Augenbrauen und Wimpern wieder ganz wie früher, und ebenso

wird die ganze Verbrennung keine Narben hinterlassen. . . . . ."

Aldus BUNSEN in een brief aan ROSCOE [1]), zooals deze laatste die aanhaalde in zijn levensbeschrijving van de Duitse grootmeester der chemie.

Tot op dit ogenblik is de oorzaak van dit ongeluk nog niet verklaard. Een aanduiding van de weg, waarop men een verklaring zal moeten zoeken, geeft BUNSEN zelf in een latere verhandeling [2]): men zou hier te doen hebben met een eigenaardige allotrope toestand der platina-metalen en meer in het biezonder van het rhodium.

Ter vermeerdering van onze, tot nog toe vrij fragmentariese kennis der allotropieën scheen een nauwkeurig onderzoek in deze richting zeer gewenst.

In overleg met prof. COHEN heb ik daarom in dit proefschrift mij ten doel gesteld na te gaan:

of we in het rhodium en de andere platina-metalen, die, op de wijze door BUNSEN aangegeven, bereid, explosieve eigenschappen vertonen, een allotrope toestand moeten zien van deze metalen en

zo ja, welke faktoren de vorming dezer allotrope toestanden beheersen en welke de eigenschappen ervan zijn;

zo neen, op welke wijze men dan de eigenaardige verschijnselen kan verklaren, die bij deze stoffen optreden.

---

[1]) BUNSEN, Gesammelte Abhandlungen, Leipzig 1904, I p. XLII. Zie ook ROSCOE, The life and experiences of Sir Henry Enfield Roscoe, London 1906, 82.

[2]) Lieb. Ann. **146**, 265 (1868).

EERSTE HOOFDSTUK.

Histories Overzicht.

Wanneer men platina-ertsen verhit met metallies zink en de zinkregulus, die de platina-metalen heeft opgelost, behandelt met een zuur, dan blijft er, nadat het zink onder stormachtige waterstofontwikkeling grotendeels is opgelost, een zwart poeder achter, dat, als het gedroogd is, in een aantal gevallen bij verhitting ontploft.

De eerste, die deze opmerking maakt, is COLLET-DESCOSTILS [1]).

Hij zegt daaromtrent het volgende [2]):

„Ich. . . schmelze sie (dat is het ruwe platina) erst mit Zink zusammen; auf 1 Theil Platina habe ich 4 Theile Zink genommen, glaube aber, dass man weit weniger nehmen kann. . . . Die Legierung, welche man erhält, ist gräulich-weiss, etwas körnig auf dem Bruche und sehr leicht zu pulvern. Man stösst sie zu einem feinen Pulver und giesst Schwefelsäure, mit 2 bis 3 Mahl ihrem Gewichte an Wasser verdünnt hinzu. Lässt die Wirkung der Säure nach, so kömmt man durch Wärme zu Hülfe; und wenn sie ganz aufhört, so giesst man die Flüssigkeit ab und bringt aufs neue Schwefelsäure auf den Rückstand. So fährt man fort, bis die Säure ohne alle Wirkung bleibt. . . . . wenn die Schwefelsäure allein nicht mehr wirkt, so setzt man ein wenig Salpetersäure hinzu, und man kann dann concentrirte Schwefelsäure gebrauchen . . . . Wenn

[1]) Mém. de la Soc. d'Arcueil I. 370. Gilberts Ann. d. Phys. **27**, 233 (1807).

[2]) In verband met het feit, dat de vroegere détailbeschrijvingen der waargenomen verschijnsels vaak een zeer vaag karakter dragen, en zij voor mijne latere uiteenzettingen van belang zijn, laat ik in het volgende, waar het mij noodzakelik toeschijnt, de auteurs zelf spreken.

die Säure nichts mehr aufzulösen vermag, so giesst man sie ab und wäscht den Rückstand. Dieser Rückstand lässt sich sehr leicht in Salpeter-Salzsäure auflösen . . . . Der Rückstand brennt leicht und bei sehr geringer Hitze; hat man weniger Zink genommen, so detonirt er sogar wie Schiesspulver. Die Salzsäure entzieht ihm diese Eigenschaft.

Das beste Verhältniss für das Königswasser schien mir 1 Theil Salpetersäure auf 3 Theile Salzsäure zu sein.

Es ist sehr vortheilhaft, diese Mischung nicht vorher zu machen, sondern die Salpetersäure auf den Rückstand zu giessen und dann erst die Salzsäure allmählig zuzusetzen," enz.

DOEBEREINER [1]) smelt ruw platina met het dubbele gewicht zink en behandelt het verder ongeveer als DESCOSTILS. „Dieses zusammengesetzte metallische Pulver besitzt ebenfalls, d. h. wie das aus seiner Legirung mit Kalium oder Eisen geschiedene Platin, die von mir erforschten und oft beschriebenen Eigenschaften desjenigen Präparats, welches von LIEBIG *Platinschwarz* und von mir *Platinmohr* genannt wird. Es absorbirt und verdichtet nämlich, wie dieser, das Sauerstoffgas, und wirkt so oxydirend, dass . . . . es auch das in ihm enthaltene Osmium zu Osmiumsäure oxydirt, welche dann . . . . . durch Behandlung des Pulvers mit einer alkalischen Flüssigkeit aufgelöst werden kann. Im letzten Falle wird die oxydirende Kraft des Metallpulvers noch mehr erhöht, und man erhält dann ein Präparat, welches . . . . beim Erhitzen auf dem Platinblech blitzend verpufft. . . . . Salzsäure zerstört seine Eigenschaft, Sauerstoffgas zu absorbiren, so dass es ganz aufhört in der Hitze zu verpuffen. . . . ; aber durch Behandlung mit einem in Wasser aufgelösten *fixen* Alkali wird seine vorige Kraft wieder ganz hergestellt."

Hoewel de extraktie met zink later nog wel schijnt te zijn toegepast, vindt men het eerst weer bij BUNSEN [2]):

„Das aus dem Zinkregulus abgeschiedene, abwechselnd mit Salzsäure und Wasser digerirte Metallgemenge bildet ein feines staubiges schwarzes Pulver... Dasselbe besitzt

[1]) Pogg. Ann. **37**, 548 (1836).
[2]) Lieb. Ann. **146**, 275 (1868).

die Eigenschaft, bei mässigem Erhitzen mit Feuererscheinung schwach zu explodiren. Das geglühte erkaltete Pulver mit noch nicht explodirtem kaltem in Berührung gebracht, bewirkt augenblicklich eine Verpuffung des letzteren. Lässt man die Explosion durch Erhitzen in einer hermetisch verschlossenen luftleeren oder mit Kohlensäure gefüllten Glasröhre vor sich gehen, so entwickelt sich weder Wasserstoff, noch Chlor, noch Stickstoff, noch Sauerstoff, noch Wasserdampf. Da dies nach der Art der Darstellung die einzigen Körper sind, welche absorbirt oder in Verbindung vorhanden sein könnten, so muss man annehmen, dass sämmtliche oder einzelne der aus dem Zink abgeschiedenen Metalle in einem eigenthümlichen allotropen Zustande sich befinden, der durch Erhitzen oder bei Berührung mit den nicht allotropen Metallen unter Feuererscheinung wieder aufgehoben wird.

Das schwarze Metallpulver, welches diese explosiven Eigenschaften zeigt, besteht im Wesentlichen aus Rhodium und Iridium, enthält aber noch mehr oder weniger erhebliche Mengen der ursprünglich vorhandenen Platinmetalle, sowie Spuren von Blei, Kupfer, Eisen und Zink."

Deville en Debráy en Debray alleen hebben deze explosieve stoffen onderzocht, uitgaande van de zuivere platinametalen. De laatste [1]) vond daarbij, dat:

„Le résidu laissé par le zinc chargé de platine est un alliage ordinaire de platine et de zinc; mais ceux qui proviennent du zinc chargé de rhodium, d'iridium et de ruthénium doivent être envisagés comme des modifications isomériques des véritables alliages, susceptibles de se transformer par une simple élévation de température en alliage ordinaire, avec un dégagement considérable de chaleur et de lumière; c'est-à-dire que, si nous prenons le résidu noirâtre donné par le zinc rhodifère dans l'acide chlorhydrique concentré et bouillant, nous trouvons qu'il retient toujours environ 20 pour 100 de zinc pour 80 de rhodium et que, chauffé dans le vide, il déflagre avec viva-

[1]) C. R. **90**, 1198 (1880).

cité vers 400° sans dégagement appréciable de gaz. Le produit de la déflagration a pris alors l'aspect métallique, qu'il ne possédait pas primitivement, et il est en outre devenu à peu près insoluble dans l'eau régale, où le résidu non déflagré se dissout avec une extrême facilité. Les mêmes phénomènes se reproduisent avec les résidus que donne le zinc contenant un peu d'iridium et de ruthénium.

Il y a donc, pour plusieurs métaux de la famille du platine, et en particulier pour le rhodium, des alliages avec le zinc qui peuvent exister à deux états isomériques, sous lesquels ils présentent des réactions chimiques bien différentes. Comme cela a lieu dans tous les cas analogues d'isomérie, c'est la modification renfermant la plus grande quantité de chaleur latente qui est la plus altérable."

Verder vestigt hij nog de aandacht op de inwerking van salpeterzuur op de explosieve residuen:

„Cet acide les attaque difficilement, c'est-à-dire que, mis en contact du résidu de rhodium contenant 20 pour 100 de zinc, par exemple, il dissout peu de zinc et de rhodium; mais une notable proportion d'acide se fixe sur le résidu, qui devient alors plus explosif quand on le porte à la température à laquelle le changement isomérique de la matière primitive a lieu. Ces mêmes produits, chargés d'acide azotique, prennent aussi naissance, comme on pouvait s'y attendre d'après ce qui précède, quand on traite le zinc chargé de rhodium et d'iridium par l'acide azotique. Dans ce cas, l'explosion est accompagnée d'un dégagement de gaz contenant de l'azote et des produits oxygénés de l'azote."

In een verhandeling van Deville en Debray [1]), waarin zij de werking van zink op osmiridium bespreken, voegen zij aan hun vroeger onderzoek nog toe, dat osmium als zoodanig oplost en door het (zout-)zuur wordt vrijgemaakt.

Van de zes platina-metalen vertonen dus rhodium, iridium en ruthenium de door Descostils ontdekte eigenschap. De drie andere, platina, palladium en osmium missen die. Het onderscheid is zo typies, dat men het kan

[1]) C. R. **94**, 1557 (1882).

gebruiken als reaktie op de aanwezigheid van 1 à 2 % iridium (resp. Rh of Ru) in platina.

Eindelik geeft DEBRAY [1]) een overzicht van de samenstelling der residuen bij de drie metaal-alliages met zink) en van de invloed van de sterkte en de duur van inwerking van het zuur.

De preparaten, die voor de analyses dienden, werden bereid door de vochtige preparaten in vakuo boven zwavelzuur te plaatsen en na droging koolzuur toe te laten.

Daarna kan men het droge poeder uit de exsikkator nemen. Indien de lucht direkt werd toegelaten, zou het poeder zich zelf tot gloeiens toe verwarmen.

Hij krijgt dan uit 6 % reguli:

Met koud, verdund HCl.				Met koud, sterk HCl		Met warm, verdund HCl	
Water	2.5 %	Water	2.3 %	Water	0.5 %	2.5 %	1.6 %
Zuurstof	3.8 „	Zuurstof	3.9 „	Zuurstof	2.2 „	1.8 „	2.1 „
Rhodium	60.9 „	Ruthenium	80.1 „	Iridium	68.1 „	80.0 „	74.0 „
Zink	32.7 „	Zink	13.7 „	Zink	29.2 „	15.7 „	22.3 „

De aldus verkregen preparaten werden in een porseleinen schuitje gewogen en in een geëvakueerde glazen buis verhit. Het water en de sporen gas (lucht, die ondanks het vakuum is vastgehouden in het fijn verdeelde materiaal) worden in een buisje met potas overgedreven.

Het gewichtsverlies bij de ontploffing geeft de hoeveelheid water.

Er blijft nu een geoxydeerd metaal achter, dat bij gloeihitte door waterstof gereduceerd wordt. Het gewichtsverlies, dat het hierdoor ondergaat, geeft het zuurstofgehalte.

Met chloor wordt nu het zink vervluchtigd, daarna wordt het resterende platina gewogen en het zink uit het verschil berekend [2]).

---

[1]) C. R. **104**, 1580 (1887).

[2]) In de tekst staat de analyse der zink-residuen niet uitvoerig beschreven. Alleen staat er, dat zij geanalyseerd worden juist zoals die van het tin. Ik heb in de beschrijving daarvan tin door zink vervangen.

Behalve de alliages met zink bestudeerde DEBRAY ook de lood- en tin-alliages der platina-metalen.

Iridium en ruthenium [1]) allieren zich niet met lood, maar lossen daarin alleen bij hogere temperatuur op, terwijl het edel metaal bij bekoeling als zodanig uitkristalliseert.

Bij platina heeft het allieren plaats met een vuurverschijnsel en er blijft een gewoon alliage achter met 11 % Pb.

Bij het rhodium, dat zich overigens gedraagt als platina, vindt men naast dit alliage van de samenstelling $PbRh_2$, een licht, zwartachtig poeder, dat zich als naaldjes vormt. De hoeveelheid hiervan neemt toe naarmate er meer lood in de regulus is, zoodat bij 15 % of minder rhodium in het geheel geen $PbRh_2$ wordt gevormd.

„Au microscope, ces aiguilles ne présentent aucune face plane, mais bien des surfaces rugueuses, corrodées par l'acide au milieu duquel elles se sont déposées. Si l'on élève progressivement la température de cette matière, elle perd d'abord un peu d'eau ; puis, vers 400°, elle éprouve une véritable déflagration, avec production de chaleur et de lumière. Cette déflagration est accompagnée d'un dégagement de gaz azote et oxydes d'azote ; elle laisse un résidu fixe formé de rhodium et de plomb incomplètement oxydés. La matière noire contient donc du plomb, du rhodium, de l'azote et de l'oxygène, avec un peu d'eau, qu'elle perd vers 200° et reprend à l'air à la température ordinaire."

De samenstelling wisselt, afhankelik van de samenstelling van de regulus, de koncentratie en duur van inwerking van het zuur van

63 tot 66 % Rh
15 „ 20 % Pb
15tot 17 % stikstoi
dus 2 tot 30 % hygroskopies water en zuurstof ;

de beide laatste gassen ongeveer in de verhouding, zoals ze in salpeterzuur voorkomen.

DEBRAY bespreekt dan de onderstelling, dat we te doen zouden hebben met een stof, analoog aan organiese nitro-

[1]) C. R. **90**, 1195 (1880).

verbindingen, maar verwerpt die in verband met het feit, dat ook zink-rhodium-alliages, welke met zoutzuur zijn uitgetrokken, explosieve residuen leveren.

„On peut donc dire de celui-ci (het residu van lood-rhodium) qu'il est essentiellement formé par un alliage explosif de rhodium et de plomb, qui, à raison sans doute de sa grande porosité, a absorbé une notable quantité d'acide azotique, par un de ces phénomènes *d'affinité capillaire* dont notre illustre confrère M. CHEVREUL a montré l'extrême fréquence en Chimie."

Wat de alliages met tin aangaat, heeft DEBRAY [1]) het volgende gevonden:

Osmium geeft geen alliage, maar kristalliseert als metaal uit. De kristallen zijn door oplossen van het tin in zoutzuur te verkrijgen.

Platina, iridium, rhodium en ruthenium geven goed gedefinieerde alliages (verbindingen), die door voorzichtige inwerking van verdund zuur op een legering van niet te hoog edelmetaalgehalte zijn te bereiden.

Stelt men deze alliages (of ook de legeringen, waaruit zij bereid zijn) langer aan de inwerking van het zuur bloot, of gebruikt men dit warm of onverdund, dan gaan ze over „en écailles noirâtres ayant l'aspecte du graphite .... Il semblerait que ces résidus graphitoïdes ne doivent contenir que le métal précieux, seul ou allié avec une proportion d'étain assez faible pour donner un alliage capable de résister à l'action de l'acide. On constate cependant dans tous la présence d'une notable proportion d'oxygène et d'eau [2]).

Ils contiennent aussi de l'étain, mais en proportion d'autant moindre que l'action de l'acide a été prolongée davantage.

Ces résidus se comportent comme le noir de platine, c'est-à-dire qu'ils s'échauffent plus ou moins dans l'hydrogène et peuvent déterminer l'explosion des mélanges détonnants. Le dégagement de chaleur qui se produit au

[1]) C. R. **104**, 1470 en 1577 (1887).

[2]) Zie ook SCHÜTZENBERGER, C. R. **98**, 985 (1884).

contact de l'hydrogène n'est pas dû seulement à la condensation du gaz dans leurs pores, mais aussi à leur réduction et à la production d'eau qui en est la conséquence. Il est très probable que beaucoup de matières, désignées sous le nom de *noir de platine*, agissent surtout de cette façon. Chauffés dans le vide, ces résidus perdent leur eau, puis déflagrent avec plus ou moins de vivacité, sans dégager d'oxygène, en devenant parfois incandescents.

Enfin ils sont plus facilement altérables que le métal précieux qui y est contenu.

Ainsi, les résidus, contenant du rhodium, du ruthénium et de l'iridium, sont attaquables par l'eau régale, mais cette action n'est jamais complète."

Ook het koper geeft soms explosieve alliages.

Allieert men rhodium met koper, dan lost het geheel in koningswater op.

De andere platina-metalen lossen eveneens in merkbare hoeveelheid in koper op, maar laten, na behandeling met salpeterzuur, een zwartachtig explosief residu achter, dat behalve het platina-metaal, koper, stikstof en zuurstof bevat.

Bij de alliages met iridium en ruthenium vindt men gemengd met dit explosieve residu nog zuiver metaal als een kristallijn poeder.

DEBRAY wijst er buitendien op, dat wellicht bij de alliages van staal met platina-metalen, welke door FARADAY en STODART [1]) zijn onderzocht, dergelijke verschijnselen voorkomen.

In een laatste verhandeling eindelik geeft DEBRAY [2]) een overzicht van het gedrag der verschillende alliages en een verklaring (?) van hun vorming. Hij onderscheidt drie gevallen, nl. die, waarbij men door uittrekken met zuur het zuivere platina-metaal achterhoudt, of een goed gedefinieerd alliage, of residuen, die water en zuurstof (ook stikstof, als salpeterzuur gebruikt is) bevatten. Omtrent dit laatste geval zegt hij: „Mais, s'il y a eu combinaison du métal précieux et du métal commun, accompagnée

[1]) Phil. Trans **112**, 253. (1822); Phil. Mag. **60**, 363 (1822). en FARADAY Researches in Chemistry and Physics, London 1859. p. 77.

[2]) C. R. **104**, 1667 (1887).

d'un vif dégagement de chaleur, comme cela a lieu pour le rhodium et le plomb, par exemple, il se forme, sous l'influence des courants particulaires au sein du liquide acide, une matière complexe tenant de l'oxygène, de l'azote et de l'eau.

La seule différence avec les alliages de l'étain, c'est que l'attaque du plomb chargé de rhodium par l'acide étendu ne donne pas d'alliage défini des deux métaux, mais un résidu oxygéné et azoté. L'existence d'un alliage n'en est pas moins certaine, puisque le résidu contient du plomb ; seulement l'acide l'attaque en même temps que l'excès de plomb.

L'action qui fournit le résidu azoté et oxygéné du rhodium peut être comparée, dans une certaine mesure, à celle qui se produit quand on fait passer un courant dans une solution d'azotate d'argent, au moyen de deux électrodes de ce métal ; le flux électrique n'a pas seulement pour effet de transporter de l'argent d'un pôle à l'autre ; l'électrode soluble se recouvre de cristaux noirâtres d'une matière explosible que Wöhler considérait comme un peroxyde d'argent AgO_3, mais qui, d'après M. Berthelot, serait un produit complexe : $AgO\ (AzO_5,\ 4\ AgO_3) + HO$: ce corps n'a été obtenu jusqu'ici que par cette méthode.

Le rôle des courants électriques dans la production des résidus oxygénés et azotés des métaux précieux me semble aussi évident que dans l'expérience de Wöhler. Il y a toutefois entre les circonstances de la production de ce corps et celles qui déterminent la formation des résidus une différence capitale.

Le produit oxydé et nitré de l'argent est le résultat d'une influence exercée dans un sens constant ; le courant, sous l'influence duquel il se forme, agit toujours de la même manière sur le fil d'argent qui sert de pôle positif, tandis que l'état d'un point de la masse de l'alliage de rhodium et de plomb varie d'un moment à l'autre, ainsi que la composition du milieu ambiant.

Les courants particulaires n'y conservent pas nécessairement la même direction ni la même intensité, et, par conséquent, les influences oxydantes et réductrices peuvent

s'y succéder et varier d'énergie. Aussi l'oxydation des résidus n'augmente-t-elle pas avec la durée de l'action de l'acide. Dans le cas où j'ai étudié l'effet de l'action prolongée des acides, l'oxydation, au delà d'une certaine limite, a diminué avec la durée de l'attaque."

Buiten DEBRAY heeft niemand een studie gemaakt van deze merkwaardige stoffen en we vinden hier en daar slechts losse opmerkingen daarover.

Zo zeggen FARADAY en STODART op de door DEBRAY bedoelde plaats: „When two portions of the platinum alloy, one hard and one soft, are put into the same diluted sulphuric acid and suffered to remain for a few hours, then taken out and examined, the hard piece presents a covering of a metallic black carbonaceous powder, and the surface is generally slightly fibrous; but the soft piece, on examination, is found to be covered with a thick coat of grey metallic plumbaginous matter, soft to the touch.... When any of these residua are boiled in diluted sulphuric or muriatic acid, protoxide of iron is dissolved, and a black powder remains unalterable by the further action of the acid; it is apparently in greater quantity from the alloys than frompure steel, and when washed, dried, and heated to 300° or 400° in the air, burns like pyrophorus, with much fume: or if lighted, burns like bitumen, and with a bright flame; the residuum is protoxide of iron, and the alloying metal. Hence, during the action of the acid on the steel, a portion of hydrogen enters into combination with part of the metal and the charcoal, and forms an inflammable compound not acted upon by the acid.

Some striking effects are produced by the action of nitric acid on these powders. . . but if the powder is from an alloy the metal of which is not soluble in nitric acid, then a black residuum is left not touched by the acid; and which, when washed and carefully dried, is found, when heated, to be deflagrating; and with some of the metals, when carefully prepared, strongly explosive.

The fulminating preparation obtained from the platinum alloy, when dissolved in nitromuriatic acid, gave a

solution containing much platinum and very little iron. When a little of it was wrapped in foil and heated, it exploded with much force, tearing open the foil, and evolving a faint light. When dropped on the surface of heated mercury, it exploded readily ad 400° of Fahrenheit, but with difficulty at 370°. When its temperature was raised slowly, it did not explode, but was decomposed quietly. When detonated in the bottom of a hot glass tube, much water and fume were given off, and the residuum collected was metallic platinum with a very little iron and charcoal. We are uncertain how far this preparation resembles the fulminating platinum of Mr. EDMUND DAVY."

Dit „fulminating platinum" [1]) wordt evenwel op geheel andere wijze bereid, nl. door platinasulfaat met alkohol te behandelen en er is geen reden om dergelijke explosieve zg. metalen, waarvan vooral in de oudere litteratuur meermalen sprake is [2]), maar waarbij men meest met verbindingen te doen heeft, in dit onderzoek te betrekken.

Een explosieve stof, eveneens uit ijzer-platina bereid, heeft DÖBEREINER [3]) in handen gehad. Hij slaat een mengsel van platinachloride en ijzerchloride met ammonia neer, droogt en gloeit in een waterstofstroom. Het gereduceerde metaal wordt in zoutzuur geworpen. Nadat het ijzer is opgelost, blijft een zwarte, niet metalliese stof achter, welke als men hem verhit, vuur vat en zwak ontploft. Hetzelfde ziet men ook gebeuren bij het residu, dat achterblijft na behandeling met water van een kalium-platina-legering.

Verder moet ik nog verwijzen naar een noot in de verhandeling van JÖRGENSEN [4]) over de rhodium-ammoniakverbindingen, waarin hij ook het gedrag van het zink-rhodium-alliage bespreekt.

Van de overige litteratuur over de alliages der platinametalen, behalve die met edele metalen, geeft onderstaande tabel een overzicht.

---

[1]) Phil. Trans. **107**, 136 (1817); **110**, 108 (1820).

[2]) Zie b.v. ZEISE, Pogg. Ann. **21**, 497 en 542 (1831); **40**, 234 (1837).

[3]) Pogg. Ann. **36**, 308 (1835).

[4]) Journ. f. prakt. Chem. **27**, 436 (1883).

	Ru.	Rh.	Pd.
Ag	1	onoplosb. in koningswater. 17	a 33
As	2	n u 18	n u 34
Ba	3	19	n u 35
Bi	4	lost op in koningswater. 20	a 36
Cd	5	21	n u 37
Cu	HNO_3 e m 6	HNO_3 lost geheel op 22	a e? Pd Cu 38
Fe	7	e? 23	e? 39
Hg	8	24	n u 40
k	9	25	41
Mg	10	26	42
Na	11	27	43
Ni	12	28	n u 44
Pb	HNO_3 m 13	HNO_3 e $Pb Rh_2$ 29	n u 45
Sb	14	30	a? e? 46
Sn	H Cl $Ru Sn_3$ $Ru Sn_2$? 15	H Cl e $Rh Sn_3$ Rh Sn? 31	H Cl $Pd_3 Sn_2$ 47
Zn	H Cl e 16	H Cl e Rh Zn_2? 31	H Cl m 48

Voor de verklaring van deze tabel, zie p. 16.

	Os.	Ir.	Pt.
		m	a e?
Ag	49	65	81
			n u
As	50	66	82
Ba	51	67	83
	n u	n u	a
Bi	52	68	84
			n u
Cd	53	69	85
	oplosb. in koningsw.	HNO_3 e m	e
Cu	54	70	86
	n u	n u?	e
Fe	55	71	87
	n u	m?	e?
Hg	56	72	88
			n u
K	57	73	89
			n u
Mg	58	74	90
			n u
Na	59	75	91
Ni	60	76	92
		HNO_3 m	HNO_3 a
Pb	61	77	93
			a
Sb	62	78	94
	H Cl m	H Cl e	H Cl e
Sn	63	$IrSn_3$ Ir_2Sn_2 79	$PtSn_4$ Pt_2Sn_3? 95
	H Cl m	H Cl e	H Cl
Zn	64	Ir_2Zn_3? 80	Pt_2Zn_3? 96

Voor de verklaring van deze tabel, zie p. 16.

Verklaring van de Tabel p. 14 en 15.

In de tabel op pag. 14 en 15 en de bibliografie hieronder heb ik alle opgaven verzameld, die ik omtrent de legeringen van planina-metalen met de onedele metalen heb kunnen vinden. Ik heb daarvoor gebruik gemaakt van de volgende werken :

GMELIN-KRAUT, Handbuch der Chemie, 5. Aufl. Heidelberg 1853. Bd 3.

FEHLING, Neues Handwörterbuch der Chemie, Braunschweg 1878.

DAMMER, Handbuch der anorganischen Chemie, Stuttgart 1893. Bd. 3.

MOISSAN, Traité de Chimie Minérale, Paris 1906, Tome 5ième.

SACK, Bibliographie der Metall legierungen Z. f. anorg. Chem. **35**, (1903).

De verhandelingen heb ik zoveel mogelik ingezien (de overige zijn met * gemerkt).

Waar in een verhandeling verwezen werd naar een vroegere, ben ik daarop teruggegaan.

In de tabel geeft elke afdeling, wat er bekend is omtrent de verschillende alliages. Behalve een nummer, dat aangeeft, waar in de bibliografie de litteratuur is te vinden, vindt men er de letters : welke betekenen :

H Cl uitgetrokken met zoûtzuur.

$H N O_3$ „ „ salpeterzuur.

a na uittrekken blijft een bepaald alliage achter.

e na uittrekken ontstaat een explosief residu.

m na uittrekken blijft het zuivere platina-metaal achter.

Verder geven de formules, bv. $Ru Sn_3$, aan, welke alliages men door uittrekken met zuren heeft achtergehouden.

Wanneer men bv. wil weten, wat er bekend is van het alliage van koper met iridium, dan vindt men op p. 15, dat dit alliage, na uittrekken met salpeterzuur, een explosief residu achterlaat, gemengd met iridium-metaal, terwijl onder No. 70 de litteratuur is te vinden.

6 Debray, C. R. **104**, 1581, 1667 (1887).
13 Debray, C. R. **90**, 1195 (1880).
Debray, C. R. **104**, 1581, 1667 (1887).
15 Debray, Ann. Chim. Phys. [3] **56**, 412 (1859).
Deville & Debray, C. R. **83**, 928 (1876).
Debray, C. R. **104**, 1472 (1887).
16 Debray, Ann. Chim. Phys. [3] **56**, 434 (1859).
Deville & Debray, Dingler, **154**, 385 (1859).
Deville & Debray, C. R. **94**, 1559 (1882).
Debray, C. R. **104**, 1580, 1667 (1887).
17 Wollaston, Phil. Trans **94**, 424 (1804).
Rössler, Chem. Zeit. **24**, 733 (1900).
18 Wollaston, Phil. Trans. **94**, 424 (1804).
*Wollaston, Gehl. J. **5**, 175.
20 Wollaston, Phil. Trans. **94**, 425 (1804).
Tennant, Phil. Trans. **94**, 412 (1804).
Rössler, Chem. Zeit. **24**, 734 (1900).
22 Wollaston, Phil. Trans. **94**, 425 (1804).
Debray, C. R. **104**, 1581, 1667 (1887).
23 Faraday & Stodart, Ann. Chim. Phys. [2] **21**, 64 (1822).
Faraday & Stodart, Gilb. Ann. **66**, 197 (1822).
Faraday & Stodart, Phil. Trans. **112**, 256 (1822).
Faraday & Stodart, Phil. Mag. **60**, 363 (1822).
Faraday, Researches etc. London, 1859. p. 70.
29 Tennant, Phil. Trans. **94**, 412 (1804).
Wollaston, Phil. Trans. **94**, 425, 426 (1804).
Clarke, Gilb. Ann. **62**, 357 (1819).
Deville & Debray, Dingler, **154**, 387 (1859).
Deville & Debray, Ann. Chim. Phys. [3] **61**, 83 (1861).
Debray, C. R. **90**, 1196 (1880).
Debray, C. R. **104**, 1581, 1668 (1887).
Roberts-Austen, Phil. Trans. **187 A**, 383 (1896).
Roberts-Austen, Proc. Inst. Mech. Eng. p. 31 (1897).
Roberts-Austen, Engineering. **63**, 220, 253 (1897).
31 Tennant, Phil. Trans. **94**, 412 (1804).
Debray, Ann. Chim. Phys. [3] **56**, 419 (1859).
Debray, C. R. **104**, 1472, 1579 (1887).
Leidié, Ann. Chim. Phys. [6] **17**, 267 (1889).

32 Tennant, Phil. Trans. **94,** 412 (1804).
Debray, Ann. Chim. Phys. [3] **56**, 418 (1859).
Bunsen, Lieb. Ann. **146**, 274 (1868).
Debray, C. R. **90**, 1198 (1880).
Deville & Debray, C. R. **94**, 1559 (1882).
Jörgensen, J. f. pr. Chem. [2] **27,** 434 (1883).
Debray, C. R. **104,** 1580 (1887).
33 Chenevix, Phil. Trans. **93,** 293 (1803).
*Chenevix, Gehlens J. **1,** 174 (1803).
Fischer, Schweigg. J. **51,** 200 (1827).
Wertheim, Ann. Chim. Phys. [3], **12**, 595 (1844).
Wertheim, Pogg. Ann. Ergänzb. **2,** 86 (1848).
*Matthiessen, Rep. Brit. Assoc. p. 37, 127 (1863).
Matthiessen & Vogt, Pogg. Ann. **122,** 35 (1864).
Matthiessen & Vogt, Phil. Trans. **154,** 167 (1864).
33 Graham, Phil. Trans. **156**, 429 (1866).
Graham, Ann. Chim. Phys. [4] **12**, 507 (1867).
Chenevix, Ann. Chim. Phys. [1] **47**, 156 (1867).
Graham, Pogg. Ann. **138,** 55 (1868).
Graham, Phil. Mag. **38**, 463 (1869).
Graham, C. R. **68**, 1517 (1869).
Knott & Mc. Gregor, Trans. Roy. Soc. Edinburgh **28,** 328 (1879).
Knott & Mc. Gregor, Trans. Roy. Soc. Edinburgh. **29,** 603 (1880).
Dewar & Fleming, Phil. Mag. [5] **34,** 333 (1892).
34 Fischer, Schweigg. J. **51,** 200 (1827).
Chenevix, Ann. Chim. Phys. [1] **47**, 158 (1867).
Roessler, Z. f. anorg. Chem. **9**, 66 (1895).
35 Clarke, Gilb. Ann. **62**, 273 (1819).
Dammer, **3**, 892 (1893).
36 Chenevix, Phil. Trans. **93**, 294 (1803).
*Chenevix, Gehlens J. **1**, 174 (1803).
Chenevix, Ann. Chim. Phys. [1] **47**, 157 (1867).
Graham, Phil. Mag. **38**, 464 (1869).
Graham, C. R. **68,** 1518 (1869).
Heycock & Neville, Proc. Chem. Soc. **6,** 159 (1890).
Heycock & Neville, Chem. News. **62,** 280 (1890).

36 Heycock & Neville, J. Chem. Soc. **61**, 894 (1892).
Roessler, Z. f. anorg. Chem. **9**, 70 (1895).
37 Heycock & Neville, Chem. News, **62**, 280 (1890).
Heycock & Neville, Proc. Chem. Soc. **6**, 159 (1890).
Heycock & Neville, J. Chem. Soc. **61**, 900 (1892).
Hodgkinson, Waring & Desborough, Rep. Brit. Assoc. p. 714 (1899).
Hodgkinson, Waring & Desborough, Chem. News, **80**, 185 1899).
Ruer, Z. f. anorg. Chem. **51**, 315 (1906).
38 Chenevix, Phil. Trans. **93**, 292 (1803).
Clarke, Gilb. Ann. **62**, 360 (1819).
Fischer, Schweigg. J. **51**, 200 (1827).
Chenevix, Ann. Chim. Phys. [1] **47**, 157 (1867).
Graham, C. R. **68**, 1518 (1869).
Graham, Phil. Mag. **38**, 464 (1869).
Graham, Ann. Chim. Phys. [4] **16**, 197 (1869).
Graham, C. R. **68**, 1518 (1869).
Ruer, Z. f. anorg. Chem. **51**, 223 (1906).
39 Chenevix, Phil. Trans. **93**, 294 (1803).
Faraday & Stodart, Phil. Trans. **112**, 254 (1822).
Horsford, Sill. J. [2] **13**, 305 (1852)
Faraday, Researches etc. London, 1859. p. 73.
Chenevix, Ann. Chim. Phys. [1] **47**, 158 (1867).
Dammer **3**, 893 (1893).
40 Wollaston, Phil. Trans. **95**, 322 (1805)
*Casamayor, Amer. Chemist, **6**, 450 (1876).
Casamayor, Chem. News, **34**, 36 (1876).
Dammer, **3**, 893 (1893).
43 Tammann, Z. f. physikal. Chem. **3**, 448 (1889).
44 *Lampadius, Schweigg. J. **10**, 174 (1814).
Graham, Pogg. Ann. **138**, 56 (1868).
Clarke, Gilb. Ann. **62**, 359 (1869).
Graham, C. R. **68**, 1518 (1869).
Graham, Phil. Mag. **38**, 463 (1869).
45 *Chenevix, Gehlens J. **1**, 174 (1803).
Chenevix, Phil. Trans. **93**, 293 (1803).
Fischer, Schweigg. J. **51**, 199 (1827).

DEVILLE, Dingler, **154,** 200 (1859).
45 MATTHIESSEN, Pogg. Ann. **110,** 221 (1860).
CHENEVIX, Ann. Chim. Phys. [1] **47,** 157 (1867).
BAYER, Berl. Ber. **4,** 451 (1871).
HEYCOCK & NEVILLE, Proc. Chem. Soc. **6,** 160 (1890).
HEYCOCK & NEVILLE, Chem. News, **62,** 280 (1890).
HEYCOCK & NEVILLE, J. Chem. Soc. **61,** 906 (1892).
RUER, Z. f. anorg. Chem. **52,** 345 (1907).
46 FISCHER, Schweigg. J. **51,** 199 (1827).
ROESSLER, Z. f. anorg. Chem. **9,** 96 (1895).
47 CHENEVIX, Phil. Trans. **93,** 294 (1803).
FISCHER, Schweigg. J. **51,** 199 (1827).
DEBRAY, Ann. Chim. Phys. [3] **56,** 414 (1859).
MATTHIESSEN, Pogg. Ann. **110,** 221 (1860).
CHENEVIX, Ann. Chim. Phys. [1] **47,** 157 (1867).
48 FISCHER, Schweigg. J. **51,** 200 (1827).
DEBRAY, Ann. Chim. Phys. [3] **56,** 414 (1859).
DEVILLE & DEBRAY, C. R. **94,** 1559 (1882).
MYLIUS & FROMM, Berl. Ber. **27,** 634 (1894).
*HODGKINSON, WARING & DESBOROUGH, Chem. News, **80,** 185 (1899).
HODGKINSON, WARING & DESBOROUGH, Rep. Brit. Assoc. p. 714 (1899).
49 FISCHER, Pogg. Ann. **12,** 500 (1828).
52 BERZELIUS, Ann. Chim. Phys. [2] **40,** 139 (1829).
54 TENNANT, Phil. Trans. **94,** 418 (1804).
55 FARADAY & STODART, Ann. Chim. Phys. [2] **21,** 64 (1822).
FARADAY & STODART, Phil. Trans. **112,** 260 (1822).
FARADAY, Researches etc. London, 1859. p. 80.
56 TENNANT, Phil. Trans. **94,** 418 (1804).
BERZELIUS, Ann. Chim. Phys. [2] **40,** 258 (1829).
*DEVILLE & DEBRAY, Ann. Min. [5] **16,** 23 (1859).
63 DEBRAY, Ann. Chim. Phys. [3] **56,** 394 (1859).
DEVILLE & DEBRAY, C. R. **82,** 1077 (1876).
DEBRAY, C. R. **104,** 1667 (1887).
64 DEBRAY, Ann. Chim. Phys. [3] **56,** 395 (1859).
DEVILLE & DEBRAY, C. R. **94,** 1559 (1882).
DEBRAY, C. R. **104,** 1667 (1887).

65 Tennant, Phil. Trans. **94,** 415 (1804).
Vauquelin, Ann. Chim. Phys. **89**, 238 (1814).
Vauquelin, Schweigg. J. **24**, 55 (1818).
Rössler, Chem. Zeit. **24,** 733 (1900).
68 Berzelius, Ann. Chim. Phys. [2] **40**, 139 (1829).
Deville, Dingler, **154,** 384 (1859).
70 Tennant, Phil. Trans. **94,** 415 (1804).
Vauquelin, Ann. Chim. **89**, 237 (1814).
Vauquelin, Schweigg. J. **24**, 56 (1818).
Debray, C. R. **104**, 1581 (1887).
71 Faraday & Stodart, Ann. Chim. Phys. [2] **21,** 64 (1822).
Faraday & Stodart, Phil. Trans. **112,** 260 (1822).
Berzelius, Pogg. Ann. **15,** 213 (1829).
Faraday, Researches etc. London, 1859. p. 80.
Deville, C. R. **80,** 489 (1875).
Boussingault, Ann. Chim. Phys. [5] **15,** 190 (1878).
72 Böttger, J. f. prakt. Chem. **12**, 352 (1837).
77 Tennant, Phil. Trans. **94**, 415 (1804).
Vauquelin, Ann. Chim. Phys. **89**, 237 (1814).
Vauquelin, Schweigg. J. **24**, 55 (1818).
Deville & Debray, Ann. Chim. Phys. [3] **61,** 83 (1861).
Debray, C. R. **90,** 1195 (1880).
Debray, C. R. **104,** 1581, 1667 (1887).
Mylius & Fromm, Berl. Ber. **27,** 639 (1894).
79 Vauquelin, Ann. Chim. **89**, 238 (1814).
Vauquelin, Schweigg. J. **24**, 59 (1818).
Gehlen, Gmelin-Kraut **3,** 770 (1852).
Deville, Dingler, **154**, 390 (1859).
Debray, Ann. Chim. Phys. [3] **56,** 434 (1859).
Debray, C. R. **104**, 1472, 1579 (1887).
*Murray, Edinb. Phil. J. **4,** 202.
*Clarke, Ann. Phil. **14,** 329, 470.
80 Debray, Ann. Chim. Phys. [3] **56,** 434 (1859).
Deville, Dingler, **154,** 385, 390 (1859).
Deville en Debray, C. R. **94**, 1559 (1882).
Debray, C. R. **104**, 1580 (1887).
Mylius & Fromm, Berl. Ber. **27,** 634 (1894).
81 Chenevix, Phil. Trans. **93**, 311 (1803).

81 d'Arcet, Gmelin-Kraut **3,** 774 (1852).
Deville, Dingler, **154,** 142 (1859).
Matthiessen, Rep. Brit. Assoc. 136 (1862).
Matthiessen, Rep. Brit. Assoc. 37 (1863).
Matthiessen & Vogt, Pogg. Ann. **122,** 35 (1864).
Matthiessen & Vogt, Phil. Trans. **154,** 167 (1864).
Chenevix, Ann. Chim. Phys. [1] **47,** 188 (1867).
Matthiessen, Pogg. Ann. **130,** 50 (1867).
Matthiessen, J. chem. Soc. **20,** 207 (1867).
Knott & Mc. Gregor, Trans. Roy. Soc. Edinburgh, **28,** 337 (1879).
Knott & Mc. Gregor, Trans. Roy. Soc. Edinburgh, **29,** 602 (1880).
*Taylor, Rep. Brit. Assoc. 431 (1881).
Strouhal & Barus, Abh. Kön. Böhm. Ges. d. Wiss. math.-nat. Kl. [6] **12,** No. 14 (1884).
Debray, C. R. **104,** 1581 (1887).
*Barus, Sill. J. [3] **36,** 427 (1888).
Dewar & Fleming, Phil. Mag. [5] **34,** 327, 333 (1892).
Dewar & Fleming, Phil. Mag. [5] **36,** 297 (1893).
Fleming, Proc. Roy. Inst. Gr. Brit. 5 May (1896).
Heycock & Neville, Phil. Trans. **189,** A, 68 (1897).
Spiller, Proc. chem. Soc. **13,** 118 (1897).
Rössler, Chem. Zeit. **24,** 733 (1900).
Moissan, Traité de Chim. minérale, Paris 1903. Tome 5ième, p. 1812.
*Thomson & Miller, J. Amer. chem. Soc. **28,** 1125 (1906).
82 Simons, Ann. Chim. Phys. [4] **42,** 568 (1837).
Christoffel, Recherches sur les combinaisons de l'antimoine (Göttingen, 1863).
Roessler, Z. f. anorg. Chem. **9,** 64 (1895).
*Murray, Edinb. phil. J. **4,** 202.
84 *Gehlen, Gmelin-Kraut **3,** 1192 (1852).
*Barus, Sill. J. [3] **36,** 427 (1888).
Heycock & Neville, Chem. News, **62,** 280 (1890).
Heycock & Neville, J. chem. Soc. **61,** 896 (1892).
Roessler, Z. f. anorg. Chem. **9,** 68 (1895).
85 Stromeyer, Gmelin-Kraut, **3,** 770 (1852).

85 Wood, Chem. News, **6**, 135 (1862).
*Barus, Sill. J. [3] **36**, 427 (1888).
Heycock & Neville, Proc. chem. Soc. **6**, 159 (1890).
Heycock & Neville, J. chem. Soc. **61**, 901 (1892).
Mylius & Fromm, Berl. Ber. **27**, 637 (1894).
Hodgkinson, Waring & Desborough, Chem. News, **80**, 185 (1899).
Hodgkinson, Waring & Desborough, Rep. Brit. Assoc. 714 (1899).
86 Clarke, Gilb. Ann. **62**, 360 (1819).
*Barus, Sill. J. [3] **36**, 427 (1888).
Mylius & Fromm, Berl. Ber. **27**, 640 (1894).
87 Clarke, Gilb. Ann. **62**, 360 (1819).
Stodart & Faraday, Ann. Chim. Phys. [2], **15**, 136, 140 (1820).
Faraday & Stodart, Ann. Chim. Phys. [2] **21**, 64 (1822).
Berzelius, Ann. Chim. Phys. [2] **40**, 337 (1829).
Faraday, Researches etc. London, 1859. p. 80.
Deville & Debray, Ann. Chim. Phys. [3] **61**, 54 (1861).
Gehlen, Monit. Scient. 433 (1868).
Daubrée, C. R. **80**, 529 (1875).
*Barus, Sill. J. [3] **36**, 427 (1888).
Deville & Debray, C. R. **89**, 591 (1889).
Mylius & Fromm, Berl. Ber. **27**, 640 (1894).
88 Chenevix, Phil. Trans. **93**, 300 (1803).
Strans, Gilb. Ann. **24**, 402 (1806).
Nicholson, Gilb. Ann. **24**, 402 (1806).
Daniell, Schweigg. J. **33**, 110 (1821).
*Daniell, J. of Science **23**, 319.
Boettger, J. f. prakt. Chem. **3**, 278 (1834).
*Joule, Rep. Brit. Assoc. 55 (1850) II.
*Horsford, Sill. J. [2] **13**, 305 (1852).
Cailletet, C. R. **44**, 1250 (1857).
Joule, J. chem. Soc. **16**, 378 (1863).
Chenevix, Ann. Chim. Phys. [1] **47**, 167 (1867).
Skey, Chem. News, **22**, 282 (1870).

88 Casamajor, Amer. Chemist, **6**, 450 (1876).
Casamajor, Chem. News, **34**, 36 (1876).
Hockin & Taylor, J. Soc. Telegraph. Eng. **8**, 283 (1879).
Krouchkoll, J. de Phys. [2] **3**, 139 (1884).
Schumann, Wied. Ann. **43**, 101 (1891).
*Bachmetjeff, J. Russ. Phys. Chem. Ges. **25**, I, 219 (1893).
Tarugi, Gazz. chim. Ital. **26**, I, 425 (1896).
*Mussin Puschkin, Gehlens J. **3**, 453.
Tarugi, Gazz. chim. Ital. **33**, II, 171 (1903).
89 Victor Meyer, Berl. Ber. **13**, 392 (1880).
Spring, Berl. Ber. **18**, 345 (1885).
Heycock & Neville, Proc. chem. Soc. **6**, 159 (1890).
Heycock & Neville, Chem. News, **62**, 280 (1890).
90 Parkinson, J. chem. Soc. **20**, 121 (1867).
Parkinson, J. f. prakt. Chem. **101**, 375 (1867).
Hodgkinson, Waring & Desborough, Rep. Brit. Assoc. 714 (1899).
Hodgkinson, Waring & Desborough, Chem. News, **80**, 185 (1899).
91 Victor Meyer, Berl. Ber. **13**, 392 (1880).
Spring, Berl. Ber. **18**, 345 (1885).
Davy, zie Ostwald, Elektrochemie, Leipzig 1896.
Wood, Z. f. Elektrochemie. **8**, 245 (1902).
Sack, Z. f. anorg. Chem. **34**, 313 (1903).
92 *Lampadius, Kastner's Archiv, **16**, 102 (1829).
*Barus, Sill. J. [3] **36**, 427 (1888).
93 Wertheim, Ann. Chim. Phys [3] **12**, 588 (1844).
Berzelius, Murray, Gehlen, Gmelin-Kraut **3**, 770. (1852).
Debray, Dingler, **154**, 141, 288 (1859).
Matthiessen, Pogg. Ann. **110**, 221 (1860).
Deville & Debray, Ann. Chim. Phys. [3] **61**, 40, 49, 54 (1861).
Deville, C. R. **64**, 1098 (1867).
Bauer, Berl. Ber. **3**, 836 (1870).
Bauer Berl. Ber. **4**, 449 (1871).

93 Bauer, Berl. Ber. **8**, 212 (1875).
Debray, C. R. **90**, 1195 (1880).
Debray, C. R. **104**, 1581 (1887).
Barus, Sill. J. [3] **36**, 427 (1888).
Heycock & Neville, Proc. chem. Soc. **6**, 160 (1890).
Heycock & Neville, Chem. News, **62**, 280 (1890).
Heycock en Neville, J. chem. Soc. **61**, 909 (1892).
Mylius & Fromm, Berl. Ber. **27**, 639 (1894).
Roberts-Austen, Phil. Trans. **187**, A, 383 (1896).
Roberts-Austen, Proc. Inst. Mech. Eng. 31 (1897).
Senn, Z. f. Elektrochemie **11**, 242 (1905).

94 Simons, Ann. Chim. Phys. [4] **42**, 568 (1837).
Sartorius von Waltershausen, Gmelin-Kraut **3**. 1192 (1852).
Barus, Sill. J. [3] **36**, 427 (1888).
Roessler, Z. f. anorg. Chem. **9**, 67 (1895).
*Murray, Edinb. phil. J. **4**, 202.
*Fox, Ann. Phil. **13**, 467.

95 Wertheim, Ann. Chim. Phys. [3] **12**, 593 (1844).
Wertheim, Pogg. Ann. Ergänzb. **2**, 84 (1848).
Debray, Ann. Chim. Phys. [3] **56**, 430 (1859).
Matthiessen, Pogg. Ann. **110**, 221 (1860).
Levig & Bourgeois, C. R. **94**, 1366 (1882).
Schützenberger, C. R. **98**, 985 (1884).
Schützenberger, J. f. prakt. Chem. [2] **29**, 304(1884).
Debray, C. R. **104**, 1470, 1577 (1887).
Barus, Sill. J. [3] **36**, 427 (1888).
Mylius & Fromm, Berl. Ber. **27**, 639 (1894).
Moissan, Traité de Chimie minérale, Paris 1903, tome 5ième, 812.

96 Gehlen, Fox, Murray, Gmelin-Kraut **3**, 768 (1852).
Debray, Ann. Chim. Phys. [3] **56**, 431 (1859).
Debray, C. R. **90**, 1198 (1880).
Deville & Debray, C. R. **94**, 1559 (1882).
Debray, C. R. **104**, 1580 (1887).
Barus, Sill. J. [3] **36**, 427 (1888).
Villiers & Borg, C. R. **116**, 1525 (1893).

96 Mylius & Fromm, Berl. Ber. **27,** 634 (1894).
Heycock & Neville, J. chem. Soc. **71,** 421 (1897).
*Roberts-Austen, Engineering, **63,** 220, 253 (1897).
Hodgkinson, Waring & Desborough, Rep. Brit Assoc. 714 (1899).
Hodgkinson, Waring & Desborough, Chem. News, **80,** 185 (1899).

TWEEDE HOOFDSTUK.

Over het begrip allotropie.

Voordat ik overga tot de bespreking van mijn eigenlike onderwerp, de allotropie van het rhodium, schijnt het mij niet overbodig na te gaan, wat men onder dit woord allotropie verstaat. Wegens de vaagheid der begrippen en de dubbele betekenis der gebruikte termen zullen wij het gehele gebied der isomerie-verschijnselen kort moeten bespreken.

Het was een feit van betekenis, toen MITSCHERLICH [1]) na een onderzoek van de kristalvormen van het mononatriumfosfaat, kon schrijven, dat zijn proeven bewezen, dat een en dezelfde stof, bestaande uit dezelfde grondstoffen, twee verschillende (kristal-)vormen kan aannemen. Daarmede was een strijd beslecht, die gedurende een twintigtal jaren kristallografen en chemici had beziggehouden. Men kende nl. sinds 1767 [2]) een kalkspaat, die van de gewone verschilde, waaraan WERNER de naam aragoniet had gegeven. Reeds KLAPROTH [3]) had uitgesproken, dat het verschil tussen aragoniet en calciet niet bestond in een verschil in de delen, waaruit deze beide stoffen waren opgebouwd, maar alleen in de wijze, waarop ze waren samengevoegd. De chemiese analyses der beide mineralen waren toen echter nog lang niet zo nauwkeurig, dat zij een dergelijke uitspraak konden rechtvaardigen. Calciet bv., zou volgens BERGMANS [4]) analyse (die in 1801 nog door

---

[1]) Ann. Chim. Phys. **19**, 350 (1821).

[2]) DAVILA, Catalogue raisonné des Curiosités du Cabinet de E. DAVILA, Paris 1767, Vol. II. p. 50, 52.

[3]) Bergmännisches Journal **1**, 229 (1788); Crell's Annalen **1**, 387 (1888).

[4]) BERGMAN, Opuscula, 1779, Vol. I. p. 23.

HAÜY als juist wordt geciteerd) bestaan uit 34 % vaste lucht, 11 % water en 55 % kalk.

HAÜY, [1]) die juist door de studie van calciet gekomen was tot zijn definitie voor mineraal: lichamen, waarvan de „molécules intrégrantes" gelijk zijn en samengesteld uit dezelfde elementen in dezelfde verhoudingen, kon zich niet verenigen met de opvatting van KLAPROTH, die lijnrecht tegen zijn uitspraak inging. Ondertussen hadden de analyses van VAUQUELIN en THÉNARD en BIOT, door HAÜY zelf aangehaald, aan de eerstgenoemde de nodige steun gegeven, zodat zij (T. en B.) besluiten mogen [2]):

„Que les mêmes principes chimiques peuvent, en s'unissant dans les mêmes proportions, former des composés différens dans leurs propriétés physiques, soit que les molécules de ces principes aient par elles-mêmes la faculté de se combiner ensemble de plusieurs manières, soit qu'elles acquièrent cette faculté par l'influence passagère d'un agent étranger, qui disparaît ensuite sans que la combinaison se détruise . . . . . ."

Waarover HAÜY zich aldus uitlaat:

„Si c'étoit là le dernier mot de la chimie, il faudroit en conclure que la différence d'environ $11\frac{1}{2}$ d., qui existe entre les angles primitifs des deux substances, et qui en indique une considérable entre les formes des molécules intégrantes, est un effet sans cause, ce qui la saine raison désavoue. Il est plutôt a présumer que de nouvelles recherches ramèneront ici cet accord qui a constamment régné jusqu'à présent, entre les resultats de l'analyse chimique et ceux de la géométrie des cristaux!"

Inderdaad, het was het laatste woord van de chemie; te betwijfelen misschien, zolang het mineralen betrof, die niet geheel zuiver waren, waarbij dus aan sporen van bijmengselen een vormgevende invloed kon worden toegeschreven, maar onafwijsbaar waar het, zoals bij MITSCHER-

---

[1]) HAÜY, Traité de Minéralogie, Paris 1801.

[2]) THÉNARD en BIOT, Mem. Soc. d' Arcueil **2**, 206 (1809), geciteerd door STROMEYER, Ann. Chim. Phys. **92**, 257 (1814).

LICH, uitspraak deed bij een stof, waarvan zuiverheid en geschiedenis geheel bekend waren.

Deze wordingsgeschiedenis, waarbij de gelijke chemiese samenstelling tegenover het verschil in kristalvorm werd geplaatst, spiegelt zich nog af in de namen, waarmede het verschijnsel wordt aangeduid.

De woorden *dimorfie* (*polymorfie*), *heteromorfie, polysymmetrie* [1]) zetten de kristallografiese, het woord *isomeer* de chemiese zijde van het verschijnsel op de voorgrond.

De namen zijn niet tegelijk gekomen met het begrip.

Het woord dimorfie wordt door verschillende auteurs aan MITSCHERLICH toegeschreven. Terecht maakt ARZRUNI [2]) de opmerking, dat het in de bekende, boven geciteerde verhandeling over de fosfaten en arseniaten niet voorkomt. Eveneens spreekt hij in de verhandeling over de kristalvorm van de zwavel [3]) alleen over lichamen, die twee verschillende kristalvormen kunnen aannemen. Het woord dimorfie komt (volgens ARZRUNI) het eerst voor in een verhandeling van HAIDINGER [4]), alsof het reeds algemeen gebruikelik is. Bij BERZELIUS [5]) vindt men het de eerste keer gebruikt in 1827 bij de bespreking van ammoniummellaat. Later breidt DUMAS [6]) het begrip nog uit: „pour embrasser tous les phénomènes du même genre (d. w. z. l'existence d'une même substance cristallisée sous deux formes distinctes et incompatibles), il faut dire *polymorphisme*, sans restreindre à deux le nombre des modifications qu'un corps peut présenter, et comprendre dans la même catégorie toutes les sortes de changements qui peuvent affecter les propriétés physiques."

---

[1]) SCACCHI, Mém. Accad. Torino **21**, 60 (1862); Accad. Napoli, maggio 1862 en 1863, zie ARZRUNI p. 24, volgende noot.

[2]) ARZRUNI, Die Beziehungen zwischen Krystallform und chemischer Zusammensetzung. — 1. Band, 3. Abth. van GRAHAM-OTTO'S ausführliches Lehrbuch der Chemie, Braunschweig 1898, p. 23. Hier vindt men ook een uitgebreid litteratuuroverzicht over de calciet-aragoniet-kwestie.

[3]) Abh. Akad. Berlin 1822—1823, p. 43; Ann. chim. phys. **24**, 264 (1823)

[4]) Pogg. Ann. **6**, 119 (1826).

[5]) Berzelius Jahresbericht, **7**, 165 (1828).

[6]) DUMAS, Cours de philosophie chimique, Paris 1837. In de mij toegankeke 2. editie 1878, p. 329.

Ongeveer hetzelfde duidde in 1832 BERZELIUS [1]) aan met het woord *heteromorf*:

„... dass es Körper gibt, die aus einer gleichen Atomenanzahl derselben Elemente zusammengesetzt sind, diese aber auf ungleiche Weise zusammengelegt enthalten und dadurch ungleiche chemische Eigenschaften und ungleiche Krystallformen haben, was man so bezeichnen könnte, dass sie untereinander heteromorph seien." Geheel hetzelfde als dimorf is dit niet, gelijk TSCHERMAK [2]) opmerkt.

De uitdrukkingen dimorf en polymorf hebben betrekking op de stof, heteromorf op het mineraal; men kan dus zeggen, dat koolzure kalk dimorf is en de mineralen kalkspaat en aragoniet heteromorf. Dit onderscheid is evenwel nergens in acht genomen.

De chemiese naam isomeer is afkomstig van BERZELIUS, die (bij zijn onderzoek over het verschil tussen druivenzuur en wijnsteenzuur[3]) trouwens in een chemies verschil de onmiddellike aanleiding tot de vorming ervan vond. De oorspronkelike verhandeling is mij niet toegankelik.

In een brief aan MITSCHERLICH [4]) van 13 Juli 1830, waarin hij dit onderzoek mededeelt, zegt hij: „Ich bezeichne als isomerisch Körper von gleicher Zusammensetzung und gleichem Atomgewicht, aber von verschiedenen Eigenschaften."

Ook in zijn Jahresbericht [5]) geeft hij deze nieuwe naam.

In zijn leerboek[6]) definieert hij „. . . dieses Verhältniss selbst, dass nämlich dieselben Grundstoffe, in gleichen relativen Mengen mit einander vereinigt, Verbindungen von ungleichen Eigenschaften hervorbringen können, (als) *Isomerie*, ein Name, der von dem Griechischen ἰσομερής abgeleitet ist, was aus gleichen Theilen zusammengesetzt bedeutet."

---

[1]) Berzelius Jahresbericht, **II**, 46 (1832).
[2]) TSCHERMAK, Lehrb. d. Mineralogie, Wien 1884, p. 244.
[3]) Kongl. Vet. Akad. Handl. 1830, p. 65.
[4]) EILHARD MITSCHERLICH, Gesammelte Schriften, Berlin 1896, p. 94.
[5]) Berzelius Jahresbericht, **11**, 47 (1832).
[6]) BERZELIUS, Lehrbuch der Chemie, Dresden und Leipzig 1843, 5. Aufl. Bd. I p. 14.

Reeds het volgend jaar [1]) gaat hij het begrip isomerie beperken, door daarvan af te scheiden de polymerie, waarbij het relatieve aantal atomen der beide verbindingen gelijk, doch het absolute aantal verschillend is en de metamerie, „wenn Körper aus zwei zusammengesetzten Atomen der ersten Ordnung bestehen, die sich auf verschiedene Weise gegen einander umlegen."

Ik weet niet, in hoeverre BERZELIUS later van deze namen is afgeweken. In zijn leerboek worden ze bij de isomerie niet besproken; daar zegt hij: De oorzaak van de isomerie is van tweeërlei soort. [2])

Bij de eerste is een verschil in rangschikking der atomen de oorzaak, bij de tweede wordt de isomerie te voorschijn geroepen, doordat de elementen zelf, waaruit de verbindingen zijn opgebouwd, in verschillende toestanden voorkomen. Ook is een kombinatie van beide oorzaken mogelik.

BERZELIUS meent dus, dat verschil in eigenschappen bij elementen als een wezenlik ander verschijnsel is te beschouwen, dan bij verbindingen. Hij werd daartoe gedwongen door zijn elektrochemiese theorie, die een verbinding van gelijksoortige, dus gelijknamig geladen, atomen voor onmogelik verklaarde.

Bij elementen moest daarom het verschil in eigenschappen in de atomen zelf, niet in hun rangschikking worden gezocht. Dit is de reden, dat hij hiervoor het woord *allotropie* [3]) invoert.

„Bei dieser Gelegenheit (nl. de onderzoekingen van FRANKENHEIM over de zwavelmodifikaties) muss ich jedoch erinnern, dass das Wort *Isomerie*, welches verschiedenartige, aus einer gleichen Anzahl von Atomen derselben Elemente zusammengesetzte Körper bezeichnet, nicht mehr für die Ansicht von der Ursache ihrer verschiedenen Eigenschaften passt, welche sich durch die ungleichen Zustände des Schwefels, des Kohlenstoffs, Kiesels und vielleicht noch mehrerer Körper geltend macht.

[1]) Berzelius Jahresbericht, **12**, 64 (1833).
[2]) BERZELIUS, Lehrbuch p. 15.
[3]) Berzelius Jahresbericht, **20**, Unorg. Chem. p. 18. (1841).

Wenn es sich auch noch gut eignet, um das Verhältniss zwischen ameisensaurem Äthyloxyd und essigsaurem Methyloxyd auszudrücken, so ist es nicht passend für ungleiche Zustände bei einfachen Körpern, in welchen diese verschiedene Eigenschaften annehmen, und dürfte für diese durch eine besser gewählte Benennung zu ersetzen sein, z. B. durch *Allotropie* (von αλλότροπος), welches bedeutet: von ungleicher Beschaffenheit."

Beide woorden allotroop en isomeer zijn in gebruik gekomen, maar reeds voordat de val van de elektrochemiese theorie van BERZELIUS het essentiele verschil er tussen deed verdwijnen, werden deze woorden synoniem gebruikt, tegelijk met polymorf, enz.

Wanneer er onderscheid gemaakt werd, hield men zich niet aan de oorspronkelike betekenis. Terwijl BERZELIUS rood en geel kwikjodide isomeer noemt, beschouwt DUMAS [1]) als isomerie „.... Cette modification de groupement entre les molécules élémentaires, d'où résultent des corps doués de propriétés chimiques tout à fait différentes avec une même composition fondamentale."

Een verschil, als bij het kwikjodide, noemt hij polymorfie (verschil in rangschikking der molekulen). Bij elementen nam hij de mogelikheid van beide verschijnselen aan en gebruikt daar dus niet het woord allotroop.

FRANKENHEIM [2]) spreekt uitsluitend over isomerie, zowel bij elementen als verbindingen. „Isomer will ich hier, vom physikalischen Standpuncte aus, alle Körper nennen, welche bei gleicher elementarer Zusammensetzung eine constante, von dem Einflusse der Wärme auf das specifische Gewicht, den Aggregatzuständen und der *mechanischen* Anordnung der Theile unabhängige Verschiedenheit in ihren Eigenschaften zeigen."

Hier wordt isomeer dus de alles omvattende verzamelnaam.

---

[1]) DUMAS, Leçons de philosophie chimique, Paris 1878. 2. éd. p. 344. Deze uitgave is gelijk aan die van 1837.

[2]) Journ. f. prakt. Chem. **116**, 1 (1839)

PÉAN DE ST. GILLES [1]) spreekt van allotrope modifikatie bij ijzeroxyde en MITSCHERLICH [2]) zegt: „le sélénium présente donc deux états isomériques, et il constitue un corps allotrope" [3]).

Aan deze spraakverwarring tracht NAQUET [4]) een einde te maken, door aan elk van de woorden polymorfie, allotropie en isomerie een scherp omschreven betekenis te geven. Hij bepaalt daarom: [5]) „Le polymorphisme est la propriété que possèdent des corps, chimiquement semblables, de jouir de propriétés physiques différentes, selon les conditions dans lesquelles ils sont placés."

De chemiese verschillen tussen lichamen van gelijke samenstelling worden samen onder allotropie en isomerie gerangschikt en wel: [6]) „si l'on peut le faire passer facilement de l'un à l'autre de ces deux états, on aura affaire à deux états allotropiques; si, au contraire, ces deux états sont assez éloignés pour n'avoir entre eux d'autres rapports que leur constitution commune; s'il est impossible de passer de l'un à l'autre, on aura un phénomène d'isomérie proprement dit."

Door een eigenaardige verwarring van de begrippen: molekulen der vrije elementen en atomen van die elementen in de verbindingen, meent hij, dat verschil in rangschikking der „atomes de premier ordre, dont la réunion constitue les molécules élémentaires", de isomerie veroorzaakt [7]).

Bij de „molécules de deuxième ordre, ou molécules des divers élémens qui concourent à la formation du corps composé" geeft een dergelijk verschil aanleiding tot allotropie, terwijl het bij „molécules de troisième ordre, ou

---

[1]) Ann. Chim. Phys. (3) **46**, 57 (1856).

[2]) Ann. Chim. Phys. (3) **46**, 306 (1856).

[3]) Als een bewijs, hoe de begrippen isomeer en dimorf worden dooreengehaald, zou ik nog kunnen aanhalen, dat FUCHS, Pogg. Ann. **86**, 159 (1852) zelfs spreekt van isomorf, waar hij dimorf bedoelt.

[4]) NAQUET, De l'Allotropie et de l'Isomérie, Paris 1860.

[5]) NAQUET, p. 9.

[6]) NAQUET, p. 12.

[7]) NAQUET, p. 14.

molécules qui représentent l'équivalent du corps, qui possèdent les mêmes propriétés que ce corps dans son ensemble, et sont le dernier degré de division qu'on puisse atteindre sans le décomposer," polymorfie moet worden genoemd.

Zo het schijnt, heeft niemand NAQUETS nomenklatuur overgenomen.

Zijn poging om een onderscheid te maken door diepergaande verschillen als chemiese, meer oppervlakkige als fysiese te beschouwen, is door CARIUS [1]) met meer sukces doorgevoerd.

Verschillende rangschikking der atomen in het molekuul veroorzaakt volgens hem metamerie, die der molekulen onderling, fysiese isomerie.

Hetzelfde verdelingsschema houdt ook BERTHELOT [2]) aan. Hij definieert als isomeer [3]): „Les corps formés des mêmes éléments, unis dans les mêmes proportions, mais présentant des propriétés différentes;

Ce qui est la preuve d'un arrangement différent."

Deze isomerie wordt onderscheiden in een fysiese en een chemiese. De fysiese, gekarakteriseerd door eigenschappen, die eenzelfde stof kan bezitten, zonder merkbaar verschil in zijne chemiese eigenschappen. Het verschil tussen deze isomeren verdwijnt bij het aangaan van een verbinding. Voorbeelden zijn: magneties en niet magneties ijzer, een fosforescerende stof en dezelfde stof niet lichtend. De dimorfie, zegt hij verder [4]), is een ander voorbeeld van fysiese isomerie. „J'insiste sur ce dernier point, parce que, dans un langage peu correct on a parfois confondu le mot dimorphisme avec celui d'isomérie." Ook behoren hiertoe onderkoelde vloeistoffen ten opzichte van de vaste stof, ook glukose met kristalwater en watervrije glukose,

---

[1]) Lieb. Ann. **126**, 217 (1863); ibid. **130**, 235 (1864). Ten onrechte meent OSTWALD, Lehrbuch der Allgemeinen Chemie, Leipzig 1896–1902, 2. Aufl. II. 2, p. 403, dat JUNGFLEISCH, Ann. chim. phys. [4] **15**, 239 (1868) de term fysiese isomerie het eerst gebruikt heeft.

[2]) BERTHELOT, Leçons sur l'isomérie, Paris 1863. Zie ook BERTHELOT, Chimie organique fondée sur la synthèse, Paris 1860, II. p. 658.

[3]) BERTHELOT, p. 5.

[4]) BERTHELOT, p. 12.

hoewel hierbij de oplossingen, die men verkrijgt, in draaiend vermogen verschillen en eerst na enige tijd gelijk worden.

Dit laatste voorbeeld ligt op de grens van fysiese en chemiese isomerie.

„Au surplus [1]), il est essentiel de remarquer qu'il est impossible de modifier, si légèrement que ce soit, les propriétés physiques d'un corps, sans modifier aussi un tant soit peu ses propriétés chimiques . . . Mais ces différences sont faibles, et il est surtout essentiel de faire remarquer qu'elles ne persistent dans aucune combinaison: caractère fondamental sur lequel je fais reposer toute la distinction entre l'isomérie physique et l'isomérie chimique."

De chemiese isomerie is, in tegenstelling hiermede, gekenmerkt door een verschil der isomere stoffen, dat zich ook in hun verbindingen en in hun reakties doet kennen.

„Soient deux corps isomères: si chacun d'eux peut être engagé dans une combinaison, puis régénéré avec ses propriétés primitives, l'isomérie des deux corps est une isomérie chimique." Het is voldoende als dit verschil bij één enkele verbinding zichtbaar blijft. Bij de stoffen, die zich niet lenen tot een dergelijke kontrole, zal men tot een chemiese isomerie besluiten, wanneer het verschil tussen hun reakties te vergelijken is met dat van andere chemiese isomeren.

Deze chemiese isomerie verdeelt hij in vijf groepen:

1. Toevallige isomerie, bv. aethylacetaat en boterzuur;
2. Polymerie, bv. acetyleen en benzol;
3. Metamerie, bv. aethylformiaat en methylacetaat;
4. Kenomerie [een door BERTHELOT gevormde naam [2]), „corps isomères formés par élimination, au moyen de générateurs différents ou identiques) bv. aldehyd = alcohol — 2 H en glykolether = glykol — H_2O;
5. Eigenlike isomerie, dat is die, waarbij men nog niet de rangschikking der atomen kan aangeven en die dus vermoedelik later wel onder de metamerie en de kenomerie zullen moeten worden gebracht.

---

[1]) BERTHELOT, p. 13.

[2]) BERTHELOT, Leçons p. 113; Ann. chim. phys. [4] 5, 265 (1865).

Op deze onderscheiding, die alleen in de organiese chemie voldoende kon worden doorgevoerd, ga ik niet verder in.

SCHRAUFF [1]) noemt polymorf alle stoffen, die bij gelijke chemiese samenstelling verschillende kristalvormen hebben. Vormen deze polymorfe stoffen, in de amorfe toestand gebracht, slechts een enkele chemiese verbinding, dan noemt hij ze allotroop; zijn ze in de amorfe toestand verschillend en van elkaar te scheiden, dan heten ze isomeer. De stoffen, tot de laatste groep behorende, worden weer naar BERZELIUS' voorbeeld in polymeren en metameren gesplitst. Polymorfisme van een verbinding is, meent hij, slechts mogelik, wanneer òf de samenstellende bestanddelen (molekulen?) of de grondstoffen verschillende eigenschappen krijgen. De onderzoekingen van BÖDEKER [2]) en van SCHRAUFF [3]) zouden bewijzen [4]): „Die allotropen und metameren Körper sind daher Verbindungen gleicher Stoffe — in multiplen Verhältnissen — mit verschiedener Dichte und Form, die polymeren [5]) hingegen meist verschiedene Verbindungen verschiedener Stoffe; erstere müssen gleiche Atome und durch die Atomzahl verschiedene Moleküle — letztere bereits verschiedene Atome enthalten."

En op een andere plaats zegt hij [6]):

„Jene Fälle hingegen, wo man verschiedene Molekularzustände der Materie annehmen muss, es mögen dieselben als procentual isomer oder polymer angegeben sein, müssen mit dem Namen *Allomerien* benannt werden. Der bisherige chemische Ausdruck metamer bezeichnet nur die verschiedene theoretische Gruppirung in der chemischen Formel bei vorausgesetzter Identität der Materie."

Hier komt dus weer het oude idee van BERZELIUS te

---

[1]) SCHRAUFF, Lehrbuch der Physikal. Mineralogie, Wien 1866. I. 46.

[2]) BÖDEKER, Beziehungen zwischen Dichte und Zusammensetzung, 1860. Zie SCHRAUFF I. p. 50.

[3]) SCHRAUFF, Pogg. Ann. **116**, 193 (1863); ibid. **119**, 461 (1863).

[4]) SCHRAUFF, Phys. Min. I. p. 51.

[5]) „Voor het grootste deel" zegt hij een alinea hoger.

[6]) SCHRAUFF, Phys. Min. II. 31.

voorschijn, dat in een latere publikatie [1]) duideliker en meer bewust op de voorgrond is geschoven [2]).

Bij de anorganiese lichamen is evenwel, volgens SCHRAUFF, nog geen aanwijzing gevonden, dat de elementen zelf ook in hun verbindingen in twee toestanden voorkomen.

Omstreeks deze zelfde tijd wordt ook van chemiese zijde het vraagstuk der isomerie druk bewerkt. Men heeft daarbij vooral het oog op de talrijke organiese isomeren en zoekt de verklaring door het uitbreiden van de atoomtheorie. ERLENMEYER [3]), CARIUS [4]) en WISLICENUS [5]) hebben daarbij de bodem bewerkt, die na VAN 'T HOFF [6]) in de struktuurchemie zo rijke vruchten heeft gedragen. De onderscheiding tussen een molekulaire isomerie en atoom-isomerie (waarvan de geometriese een afzonderlik genoemd deel is) zoals ZINCKE [7]) invoert, ligt hierna voor de hand. De molekulaire isomerie wordt verklaard door een verschil in rangschikking der molekulen.

De arbeid van LEHMANN [8]), die nu in 1877 volgde, opent een nieuwe fase in het onderzoek der isomerieverschijnselen in de ruimste betekenis van het woord.

De mikroskopiese methode, die hij bij zijn onderzoekingen toepaste, droeg veel ertoe bij, om in korte tijd een grote hoeveelheid materiaal te verzamelen, terwijl zijn systematiek een geregelde rangschikking van het gevondene mogelik maakte. Het gehele verschijnsel der isomerie wordt door hem onderscheiden in een fysiese [naar het voorbeeld

---

[1]) SCHRAUFF, Z. f. Krist. **9**, 468 (1884).

[2]) Zie deze zelfde plaats over de begrippen physies allomeer, heteromeer, homoeomeer, metameer en polymeer. Eindelik de noot op p. 467, omtrent MALARDS vrai dimorphisme en dimorphisme apparent. Soc. min. Paris **5**, 231 (1882). Z. f. Krist. **9**, 404 (1884).

[3]) Z. f. Chemie 1861, p. 486, zie Lieb. Ann. **167**, 344 (1873).

[4]) Lieb. Ann. **130**, 240 (1864).

[5]) Lieb. Ann. **167**, 344 (1873).

[6]) VAN 'T HOFF, Voorstel tot uitbreiding der structuur-formules in de ruimte, Utrecht 1874.

[7]) Lieb. Ann. **182**, 245 (1876).

[8]) Z. f. Krist. **1**, 97 (1877).

van LAUBENHEIMER [1]) en NAUMANN [2])] en een chemiese.

De fysiese isomerie, die hij in 't biezonder tot onderwerp van zijn studie maakt, is „das Auftreten derselben chemischen Verbindung in mehreren, durch ihre physikalischen Eigenschaften unterschiedenen Modificationen, deren Existenz sich nicht durch verschiedene Anordnung der Atome im Molekül erklären lässt, und welche ausserdem charakterisirt sind durch die Leichtigkeit, mit welcher sie sich durch rein physikalische Mittel (Wärme) in einander umwandeln lassen." Op deze wijze gedefinieerd, zijn, gelijk hij zegt, fysiese isomerie, allotropie, polymorfie en de drie aggregaatstoestanden slechts verschillende namen voor hetzelfde verschijnsel. Hij kiest daaruit de naam fysiese isomerie om hiermede te herinneren aan de theorie, die NAUMANN en LAUBENHEIMER hebben opgesteld en waarbij wordt aangenomen, dat de kleinste deeltjes der stoffen niet de chemiese molekulen zijn, maar verbindingen van deze chemiese molekulen, die hij noemt fysiese molekulen. Geheel analoog aan de verdeling der chemiese isomerie in polymerie en metamerie moet men dan ook de fysiese isomerie in een fysiese metamerie bij andere rangschikking der delen van de fysiese molekulen en een fysiese polymerie, bij verschil in grootte dezer molekulen, verdelen.

Tot de eerste groep (fysiese metamerie) worden gerekend [3]) alle gevallen, waarin één van de modifikaties bij alle temperaturen „labiel" is en dus de omzetting bij alle temperaturen in eenzelfde richting plaats heeft; tot de tweede, die, waarin bij een bepaalde temperatuur beide modifikaties naast elkaar kunnen blijven bestaan, terwijl boven die temperatuur de ene, er beneden de andere stabiel is.

De vloeibare en gasvormige modifikaties rekent hij alle tot de fysiese polymeren.

---

[1]) Berl. Ber. **9**, 760 (1876).

[2]) NAUMANN, Über Molekülverbindungen nach festen Verhältnissen, Heidelberg, 1872. Men zou ook nog ZINCKE hierbij kunnen noemen.

[3]) De uitdrukking fysies isomeer wil niet zeggen, dat men met een werking van fysiese krachten te doen heeft. Zie LEHMANN, II. p. 411.

Later [1]) noemde LEHMANN de fysiese polymerie *enantiotropie*, de fysiese metamerie *monotropie*, omdat de vroegere namen te veel herinnerden aan de hypothesen over de natuur der verschijnselen [2]).

Het is LEHMANNS grote verdienste, het verschil tussen deze twee groepen duidelijk in het licht te hebben gesteld.

Het bestaan van een overgangstemperatuur bij de enantiotrope stoffen en de invloed, die de druk erop uitoefent, de mogelikheid, de overgangstemperatuur naar beide zijden te overschrijden, verder de afhankelikheid van de omzettingssnelheid van de temperatuur, dit alles wordt door hem op juiste wijze voorgesteld.

Door deze systematiek werd een analogie aangeduid tussen overgangs- en smeltpunt, een analogie, die door VAN 'T HOFF [3]) het eerst klaar is uitgesproken en die later in de fasenleer nader gegrondvest en verder uitgebreid is.

De fysiese chemie maakte zich hiermede meester van dit terrein en gaf aanleiding tot een reeks onderzoekingen [4]), waarbij door de aard van het onderzoek de grens tussen de chemiese en fysiese isomerie, tegelijk met die tussen chemie en fysika, geheel werd weggedoezeld.

SCHAUM [5]) en bijna tegelijkertijd OSTWALD [6]) bewezen vervolgens, dat ook het onderscheid tussen monotrope en enantiotrope stoffen toevallig is, omdat door verandering van de dampdruk de ene kategorie geleidelik in de andere overgaat.

Toch houden zij beiden en voornamelik de eerste, sterk vast aan de nomenklatuur van LEHMANN, hoewel zij zijn theoretiese opvattingen niet delen.

---

[1]) LEHMANN, Molekularphysik, Leipzig 1888, I. p. 119.

[2]) Voor de uitzonderingen, zie LEHMANN, I p. 678.

[3]) VAN 'T HOFF, Etudes de dynamique chimique, Amsterdam 1884, p. 154. Zie ook REICHER Z. f. Krist. **8**, 593 (1884).

[4]) Zie de samenvatting in OSTWALD, Lehrbuch der Allgemeinen Chemie, Leipzig 1896–1902. II. 2. p. 406.

[5]) SCHAUM, Die Arten der Isomerie, Marburg 1897. Ook Lieb. Ann. **300**, 214 (1898).

[6]) Z. f. physikal. Chem. **22**, 313 (1897) en OSTWALD, Lehrbuch, II 2. p. 443.

SCHAUM is het meest uitvoerig in zijn kritiek. Hij toont aan, hoe LEHMANN tot zijn opvatting is gekomen door de analogie, die er bestaat tussen organiese isomeren (zoals bv. diazoamido- en amidoazo-lichamen), die in oplossing zich omzetten en bv. zwavel.

LEHMANN ziet het verschil tussen fysiese en chemiese processen in het al of niet kontinu verloop in de verandering der eigenschappen van de reagerende stoffen.

Ik wil SCHAUM niet volgen in de uitvoerige diskussie van de verdere gevolgen, tot welke de theorie van LEHMANN leidt. Het zij voldoende te vermelden, dat hij bewijst, dat deze theorie o. a. voert tot de onjuiste konklusie, dat de stabiele vorm zich bij het smeltpunt gedeeltelik in de metastabiele omzet.

Wanneer SCHAUM dus de theorie van LEHMANN verwerpt en toch zijn nomenklatuur fysiese tegenover chemiese isomerie aanhoudt, dan doet hij dit vooral ter wille van de systematiek, hoewel hij zelf de moeilikheid der onderscheiding duidelik inziet.

Hij definieert nu een chemies proces als een proces, waarbij de chemiese molekulen worden veranderd. Deze verandering kan al of niet aanleiding geven tot een analyties verschil.

In het laatste geval, dat is dus dan, wanneer de chemiese molekulen analyties gelijk blijven, zullen we toch van een chemies proces moeten spreken, wanneer òf het molekulairgewicht òf de konstitutie wordt veranderd.

In dit geval hebben we te doen met chemiese isomerie [1]).

Een verschil in het molekulairgewicht kunnen we op de bekende wijzen bepalen in damptoestand en bij verdunde oplossingen; een verandering in konstitutie door een veranderd gedrag tegenover reagentia.

Volgens deze definitie zijn de aggregaatstoestanden in de meeste gevallen niet als chemiese isomeren te beschouwen, omdat zij in gasvormige, (verdund) vloeibare en voor zover

---

[1]) De fysiese isomerie wordt niet uitdrukkelik gedefinieerd, maar omsluit blijkbaar de overige gevallen van isomerie. Van het begrip isomerie in het algemeen geeft hij geen definitie.

onderzocht, vaste toestand, meestal hetzelfde molekulairgewicht hebben.

Die stoffen, waarbij dit niet het geval is, worden door SCHAUM echter toch ook niet tot de chemiese isomeren (polymeren) gerekend en wel wegens hun verschil met de lang bekende typen van chemiese polymerie, zoals cyanuurzuur en cyaanzuur enz., die twee verschillende dampen, of in hetzelfde oplosmiddel, twee verschillende oplossingen geven.

Bij de laatste groep is er een verschil in de molekulen der isomeren, dat bij de eerste niet bestaat.

De verandering van aggregaatstoestand heeft geheel andere oorzaken dan de polymerie. Als argument hiervoor haalt hij aan de polymerieën, die, zoals $N_2O_4 - NO_2$, niet gebonden zijn aan de overgang in een andere aggregaatstoestand. Hij besluit, [1]) dat „der Unterschied der Aggregatzustände nicht auf verschiedene Grösse der Molekeln zurückgeführt werden darf, sondern dass die Verschiedenheit im wesentlichen energetischer Natur ist." Bij de overgang gekristalliseerd — vloeibaar verdwijnt de „gesetzmässige Anordnung der Molekeln" en we hebben dus het recht de verandering van aggregaatstoestand als een fysiese isomerie te beschouwen.

Willen we daarbij nog de aandacht vestigen op het verschil in molekulairgewicht, dan moeten we van fysiese polymerie (tegenover fysiese metamerie) spreken.

In tweede instantie noemt hij dus chemiese isomerie die isomerie, die in de verschillende aggregaatstoestanden blijft bestaan. Dat ook dit kriterium niet afdoende is, releveert hijzelf, door te wijzen op het cyanuurzuur, dat bij distilleren overgaat in cyaanzuur, en op de tautomere stoffen.

Als laatste en meest beslissende kenmerk voor chemiese isomerie beschouwt hij het feit, dat chemiese isomeren in vaste toestand zich tegenover elkander indifferent gedragen.

De ene modifikatie kan in de oplossing van de andere

---

[1]) SCHAUM, p. 12.

niet voortgroeien, want dat de twee vormen isomorf zouden zijn, zal wel hoogst zelden voorkomen. Bij fysiese isomerie zijn de enkele molekulen identiek, hun rangschikking alleen verschilt [1]). Vandaar de mogelikheid van een omzetting, ook bij absolute afwezigheid van oplosmiddel.

Hij besluit dan ook, dan men niet in twijfel behoeft te blijven, of men met een chemiese of fysiese isomerie te maken heeft.

Voor OSTWALD [2]) heeft het werk van LEHMANN in hoofdzaak waarde om de systematiek, terwijl de molekulairhypothetiese zijde ervan als vergankelik wordt gekwalificeerd. Hij volgt dan ook de nomenklatuur van LEHMANN, waar het nodig is, al prefereert hij voor de vaste modifikaties de term polymorf.

Over de hypothese van LEHMANN laat hij zich weinig uit en hoe hij zich een beeld maakt van de isomerieën, zonder de vergankelike molekulairhypothese, blijft voor de lezer te raden, tenzij men de isomerieverschijnselen in 't algemeen als analoog mag beschouwen met de allotropieën, d.w. z. met de isomerieën bij elementen [3]). Deze definieert hij (OSTWALD) nl. als „Elemente, welche infolge verschiedenen Energiegehaltes verschiedene Eigenschaften haben.... Der Tatbestand der Allotropie ergibt sich einerseits daraus, dass die verschiedenen Formen ohne Rest in einander verwandelbar sind, anderseits daraus, dass gleiche Gewichte der beiden Formen mit gleichen Gewichten anderer Stoffe gleiche Produkte geben." Volgens deze definitie noemt hij ook de ionen allotroop resp. isomeer met de vrije stoffen.

In de jaren na het verschijnen van LEHMANNS „Molekularphysik" had ook de organiese chemie niet stilgezeten. Met behulp van de struktuurchemie had men de steeds

---

[1]) Dit denkbeeld vinden we herhaaldelik terug, behalve op de reeds aangehaalde plaatsen van LEHMANN en ZINCKE bv. ook bij KÜSTER, Z. f. physikal. Chem. **18**, 168 (1895).

[2]) OSTWALD, Lehrbuch II, **2**. p. 404.

[3]) Dit schijnt mij geoorloofd, waar hij zelf zegt: „Im Falle der zusammengesetzten Stoffe nennt man eine derartige Erscheinung Isomerie statt Allotropie"; OSTWALD Grundlinien der anorganischen Chemie, Leipzig 1904, p. 200.

aangroeiende menigte verbindingen, voor zover ze, wat men noemde chemies, verschilden, in een goed sluitend systeem kunnen samenvatten. Slechts hier en daar kwam er plaats te kort, die dan door het invoeren van nieuwe hypothesen omtrent de isomerie werd verruimd. Zo ontstonden de pseudovormen van BAYER [1]), de tautomerie [2]), ook wel pseudomerie [3]), desmotropie [4]) of merotropie [5]) genoemd. Hiermede bedoelt men het verschijnsel, dat een stof zich in twee reeksen van reakties geheel verschillend gedraagt. Men verklaart het door het aannemen van beweeglike waterstofatomen, labiele atoomgroepen of een voortdurende wijziging der bindingen.

Ook de alloïsomerie van MICHAEL [6]), de dynamiese isomerie van BISCHOFF [7]), de energie-isomerie van TANATAR [8]) (synoniem met dynamiese isomerie), motoïsomerie en de motochemie van MOLINARI [9]) danken aan hetzelfde streven hun ontstaan [10]).

Alleen de laatste doet een poging, zijn hypothese over een ruimer veld uit te breiden. De overige auteurs beperken zich tot de organiese stoffen.

De eerste verhandeling, die weer het gehele gebied tracht te omvatten, is die van WEGSCHEIDER [11]).

Hij bespreekt nl. algemeen het geval, dat twee stoffen van gelijke samenstelling in eigenschappen verschillen.

---

[1]) Berl. Ber. **16**, 2188 (1883).

[2]) Berl. Ber. **18**, 652 (1885).

[3]) Berl. Berl. **19**, 731 (1886).

[4]) Berl. Ber. **20**, 1732 (1887); ibid. **21**, 2628 (1888). Over verschil van tautomeer en desmotroop, zie HANTZSCH en HERMANN, Berl. Ber. **20**, 2801 (1887).

[5]) J. f. prakt. Chem. **45**, 581 (1892); **46**, 208 (1892).

[6]) Berl. Ber. **19**, 1384 (1886).

[7]) BISCHOFF-WALDEN, Stereochemie, Frankfurt 1894, p. 115. Zie ook BISCHOFF, Berl. Ber. **24**, 1085 (1891).

[8]) Lieb. Ann. **273**, 55 (1893).

[9]) Gazz. chim. Ital. **23**, II, 47 (1893). Zie aldaar ook litteratuur over onderwerpen, die hiermede samenhangen.

[10]) Daarmede is natuurlik niet gezegd, dat deze opvattingen gelijkwaardig zouden zijn. Men zie over de drie laatste isomerieën, SCHAUM p. 31.

[11]) Monatshefte für Chemie **22**, 917 (1901).

Zijn die stoffen vloeibaar of gasvormig, dan noemt hij ze isomeer of polymeer, al naar gelang hun molekulairgewicht gelijk of verschillend is.

Bij vaste stoffen heeft men naast isomerie en polymerie nog de polymorfie te onderscheiden. Bij isomeren en polymeren in vloeibare toestand heeft men bij nader onderzoek het verschil steeds kunnen voorstellen als een struktuurverschil.

Ook bij de vaste isomeren hebben we volgens de atoomtheorie met een verschil der molekulen te doen. De polymorfie daarentegen berust op een verschil in rangschikking der gelijke molekulen.

Daar een dergelijk onderscheid alleen zin heeft, wanneer men experimenteel de verschillende gevallen kan onderscheiden, gaat hij na, welke kenmerken er voor polymorfie zijn. De eis, dat smelt, oplossing en damp voor de polymorfe vormen identies zijn en dat zij identiese derivaten hebben, is niet voldoende, zoals hij bewijst. Dus: „Es existiert keine scharfe Grenze zwischen Isomerie und Polymorphie". Maar, zo vraagt hij, heeft het dan enig nut een onderscheid te maken? Want, dat wij ons een theoreties verschil kunnen maken door in het ene geval het verschil in de molekulen, in het andere in de rangschikking der molekulen te zoeken, geeft daartoe geen recht.

Op de volgende gronden meent WEGSCHEIDER deze vraag met ja te mogen beantwoorden.

Hij onderscheidt homogene en inhomogene stoffen. De eigenschappen van de homogene kunnen, binnen zekere grenzen, kontinu veranderen, zonder opheffing van de kontinuïteit of verandering in de chemiese samenstelling. Wij vatten nu stoffen, die onder dezelfde omstandigheden dezelfde eigenschappen hebben en waarvan de eigenschappen zonder verstoring der homogeniteit en zonder verandering in samenstelling in elkaar kunnen worden omgezet, samen tot één soort (bv. zilver van 0° en zilver van 600°).

Deze stoffen vervallen nu weer in oplossingen en in chemiese individuen. De verdere indeling der chemiese individuen heeft plaats naar hun chemiese samenstelling,

d.w.z. naar de elementen, waaruit ze zijn opgebouwd en de hoeveelheid, die ze daarvan bevatten.

Bij deze stoffen van gelijke samenstelling zijn er evenwel een groot aantal, die niet tot één soort kunnen worden samengevat, hetzij omdat men ze niet kontinu in elkaar kan overvoeren, hetzij omdat zij onder gelijke kondities verschil in eigenschappen vertonen.

Dergelijke chemiese individuen vatten we nu tot één stof samen, als zij verschil in aggregaatstoestand (Formart) vertonen, maar onder verandering van aggregaatstoestand (gepaard met diskontinue verandering der eigenschappen) in elkaar zijn om te zetten. Deze samenvatting wordt daardoor gerechtvaardigd, dat dergelijke stoffen overeenkomstige chemiese en ook physiese eigenschappen bezitten, voor zover het verschil in aggregaatstoestand dit toelaat. De samenvatting van de vloeibare en gasvormige toestand wordt daarbij nog gesteund door de mogelikheid van een kontinue overgang door de kritiese toestand heen.

We vinden nu, dat bij één gasvormige stof bijna altijd slechts één vloeistof behoort. In de gevallen, waarin we meerdere vloeistoffen erbij vinden, kunnen we steeds de vloeistoffen als verschillende stoffen beschouwen en de gelijkheid der dampen zo duiden, dat de bij die verschillende vloeistoffen behorende dampen in elkaar overgaan, of dat er slechts één bestaanbaar is. Wij moeten dus in zeer enkele gevallen hypothetiese, niet realiseerbare dampen aannemen.

Bij de vaste toestand vindt men vaak, dat verschillende vaste stoffen met dezelfde vloeistof tot één stof kunnen samengevat worden. Wilde men nu hetzelfde aannemen als bij de vloeistoffen, dan zouden wij gedwongen zijn, een gehele reeks hypothetiese, niet realiseerbare vloeistoffen aan te nemen, of men moet de onderstelling dat elke stof in drie aggregaatstoestanden kan bestaan, laten varen. Omdat wij daardoor een belangrijke vereenvoudiging in de systematiek der stoffen zouden moeten prijs geven, schijnt het meer rationeel aan te nemen, dat één vloeistof met meerdere vaste stoffen tot één stof kan worden samengevat.

Deze opvatting vindt bovendien daarin steun, dat voor beide soorten van aggregatie-veranderingen dezelfde wetten gelden.

Dergelijke vaste stoffen, die met dezelfde vloeistof tot één stof kunnen worden samengevat, heten nu polymorf; en het begrip polymorf is op deze wijze gerechtvaardigd, te meer, daar de typiese voorbeelden van isomerie hiervan merkbaar verschillen, omdat zij in vloeibare of gasvormige toestand, in gelijke uiterlike kondities, verschil in eigenschappen vertonen.

De invoering van het begrip polymorf is dus doelmatig, hoewel de grenzen tussen polymorfie en isomerie niet te trekken zijn. Het voordeel van de invoering van dit begrip bestaat hierin, dat door de samenvatting der verschillende toestanden tot één stof, de indeling en beschrijving wordt vereenvoudigd en het aannemen van een reeks hypothetiese vloeistoffen en dampen wordt vermeden.

Hierbij wordt niet ontkend, dat polymorfe vormen verschillende energie-inhoud hebben en in zoverre ook als chemies verschillend kunnen worden beschouwd. Wat men evenwel als chemies verschillend wil definieren, is een kwestie van utiliteit, zodra men afwijkt van het streng juiste standpunt, dat alleen lichamen met absoluut gelijke eigenschappen chemies identies zijn.

Nu gaat hij na, hoe we de isomerie dan wel van de polymorfie kunnen onderscheiden en komt tot het resultaat, dat isomerie in een bepaald geval bewezen is:

wanneer de smelten, oplossingen of dampen van de beide stoffen verschillen;

wanneer de stoffen verschillende derivaten leveren;

wanneer de vorm, die in de nabijheid van het smeltpunt stabiel is, het laagste smeltpunt heeft;

wanneer de stabiele vorm de grootste oplosbaarheid of dampspanning bezit.

Isomerie is waarschijnlik:

wanneer de beide vaste vormen met zeer verschillende snelheid dezelfde derivaten leveren;

wanneer oververzadigde toestanden door de beide modi-

fikaties met zeer verschillende snelheid worden opgeheven.

Polymorfie is waarschijnlik:

wanneer de ene vorm in de andere kan overgaan bij afwezigheid van een oplosmiddel.

De kenmerken, die WEGSCHEIDER opgeeft, veroorloven wel in een aantal gevallen met zekerheid tot isomerie te besluiten. Wat de polymorfie aangaat, kan men niet meer dan de waarschijnlikheid bewijzen, behalve bij enantiotrope stoffen.

BRUNI [1]) tracht te gemoet te komen aan het bezwaar, dat hierdoor ontstaat, door op te merken, dat van twee polymorfe lichamen slechts één een stabiel smeltpunt heeft; het smeltpunt van de tweede vorm is metastabiel. Van isomere stoffen evenwel, heeft elk een eigen stabiel smeltpunt.

Verder gedragen zich twee isomeren ten opzichte van elkaar als geheel vreemde stoffen; zij verlagen dus elkaars smeltpunt en verhogen elkaars kookpunt.

We krijgen voor de stolfiguur van twee isomeren op de gewone wijze twee lijnen, die elkaar in het eutektiese punt snijden. Dit geldt ook voor isomeren, die zoals geometriese isomeren en tautomeren, gemakkelik in elkaar overgaan, gelijk door de onderzoekingen van BAKHUIS ROOZEBOOM [2]), BANCROFT [3]) e.a. is aangetoond.

Bij isomeren zijn dus bij mengsels van beide vormen smeltpunten mogelik, die niet alleen tussen de smeltpunten der komponenten liggen, maar ook lager, tot het eutektiese punt toe. Bij polymeren zijn intermediaire smeltpunten, of smeltpunten, die lager liggen dan dat van de laagste komponent, uitgesloten.

Aldus kan men, in theorie altans, meestal wel uitmaken, tot welke kategorie een bepaald geval behoort. Van de „isomeren" heeft men ook vaak de vorming geheel in de

---

[1]) Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] **11**, I, 386 (1902); Gazz. chim. Ital. **33** I, 100 (1902).

[2]) Z. f. physikal. Chem. **28**, 288 (1899).

[3]) Journ. physical. Chem. **2**, 143 (1899).

hand. Bij polymorfe stoffen is men daarentegen meestal zeer afhankelijk van het toeval, zoals door een uitgebreid onderzoek van SCHAUM en SCHOENBECK [1]) nog eens wordt bewezen.

Het begrip dynamiese allotropie, door SCHAER [2]) ingevoerd bij zijn onderzoekingen, die zich aansluiten aan die van SCHÖNBEIN over de ozoniden en antozoniden, loopt geheel parallel aan wat men katalytiese processen noemt. Ik ga er dus niet nader op in.

Ook van de labiele polymerie van HARRIES [3]), de onderscheiding van de polymerisatieprocessen in mesomorfe en euthymorfe door KRONSTEIN [4]) en de splitsing van tautomerie in tautomerie en merotropie door MICHAEL [5]) moge de vermelding voldoende zijn.

Wat men verder op het gebied der isomere lichamen heeft bestudeerd, betreft meest hun gedrag in verband met de fasenleer, dat voor een deel ook dienstbaar gemaakt is aan het onderscheiden der verschillende soorten van isomeren.

Ik wil hiervan noemen de onderzoekingen van JULIUS MEYER [6]), die bewees, dat bij konstante temperatuur de verhouding van de oplosbaarheid der beide vormen onafhankelik is van het oplosmiddel, van GOSSNER [7]), die de nadruk legde op de diskontinïuteit bij de overgang van de ene polymorfe vorm in de andere, van BRUNI en CALLEGARI [8]), die erop wezen, hoe de vriespuntsverlaging in enantiotrope en monotrope dimorfe oplosmiddelen verschilt en dus kan dienen om deze beide kategorieën te onderscheiden, van VAN LAAR [9]), die de vergelijking van de

---

[1]) Ann. Phys. [4] **8**, 652 (1902).
[2]) Lieb. Ann. **323**, 81 (1902).
[3]) Berl. Ber. **35**, 1186 (1902).
[4]) Berl. Ber. **35**, 4151 (1902).
[5]) Berl. Ber. **35**, 2083 (1905); ibid. **39**, 209 (1906).
[6]) Z. f. anorg. Chem. **33**, 140 (1902).
[7]) Z. f. Krist. **38**, 110 (1903); zie ook STEINMETZ, Z. f. physikal. chem. **52**. 449 (1905).
[8]) Atti R. Accad. dei Lincei, Roma, [5] **15**, I, 481 (1904); Gaz. chim. Ital. **24**, II, 198 (1904).
[9]) Z. f. physikal. Chem. **55**, 64 (1906).

ideale eutektiese kurve van twee isomeren en een oplosmiddel berekende.

Ook TAMMANNS [1]) werk behoort hiertoe, al schenkt hij meer in het biezonder zijn aandacht aan de verandering van aggregaatstoestand. Vooral de diskontinuïteit van de overgangen van de vloeibare in de vaste gekristalliseerde toestand en van polymorfe vormen in elkaar, wordt door hem tegenover LEHMANN en OSTWALD [2]) volgehouden.

De toepassing van de fasenleer over het gehele gebied der isomerieverschijnselen is vooral door BAKHUIS ROOZEBOOM doorgevoerd [3]), waarbij ook overgangsgevallen zijn behandeld, waarin de isomeren snel in elkaar overgaan.

Lijnrecht tegenover dit streven, waarbij men zich onafhankelik maakt van de atoomtheorie, zonder deze daarom geheel te verwerpen, staat de poging van WERNER [4]), om diezelfde theorie met de wijzigingen, die nodig zijn gebleken, tot leiddraad te nemen van de anorganiese isomerieverschijnselen. Deze zijn vooral goed uitgewerkt bij de meer samengestelde chroom-, platina- en kobaltderivaten.

De onderscheiding in polymerie-, koördinatie-, hydraat-, ionisatie-, zout-, struktuur-, ruimte- en valentie-isomerie, waarbij dan nog enige isomeriegevallen onverklaard moeten blijven, duidt voldoende aan, met welke komplikaties men hier te doen krijgt. Merkwaardigerwijze is WERNER in zijn pogingen, om ook de meer eenvoudige verbindingen in dezelfde theorie een plaats aan te wijzen, niet zeer gelukkig geweest.

Wanneer we ons na al het voorafgaande een beeld trachten te vormen van de historie der theorieën omtrent de isomerieverschijnselen in het algemeen, dan vinden we daarin in hoofdzaak drie voorname richtingen.

De eerste, waarvan BERZELIUS en BERTHELOT de voorvechters waren, die de oorzaak van isomerie hierin zochten,

---

[1]) TAMMANN, Kristallisieren und Schmelzen, Leipzig 1903.

[2]) Zie TAMMANN p. 7 en 11.

[3]) BAKHUIS ROOZEBOOM, Die heterogenen Gleichgewichte, Braunschweig 1901-1904.

[4]) Deze zijn samengevat in: WERNER, Neuere Anschauungen auf dem Gebiete der anorganischen Chemie, Braunschweig 1905.

dat sommige elementen in twee vormen zouden kunnen bestaan. Dat deze richting niet geheel is uitgestorven, al heeft de tijd ook zijn invloed doen gelden, wordt bewezen door een opmerking van JORDIS [1]).

Een tweede richting, die ontstaan en gegroeid is door de triomfen der organiese chemie, trachtte in struktuurverschillen de verklaring te vinden voor het verschillend gedrag van stoffen van eenzelfde samenstelling.

Voor de organiese stoffen leidde een steeds verder uitwerken van de atoomtheorie tot het doel, in zoverre, dat die verbindingen, waarbij men geen verschil in struktuurformule kon bewijzen, doch wel verschil in eigenschappen (vooral kristalvorm of kleur) kon vinden, zich als isomeren van andere orde lieten samenvatten.

Dezelfde theorie werd ook voor anorganiese stoffen uitgewerkt door WERNER.

Een derde groep onderzoekers tracht, onafhankelik van de atoomtheorie, een inzicht te krijgen in de isomerieverschijnselen.

Van deze ziet OSTWALD in de energie de oorzaak van alle verschil.

De overigen laten zich over de oorzaken niet direkt uit; zij gebruiken de fasenleer als middel om de verschillende isomerieën te klassificeren, waarbij de aldus gevormde groepen van isomere lichamen zich zeer nauw aansluiten aan die, welke op atoomtheoretiese grondslag zijn verkregen.

Het behoeft wel niet uitdrukkelik vermeld, dat deze verschillende wijzen van beschouwen veel minder scherp zijn onderscheiden, dan ik hier heb voorgesteld.

Herhaaldelik vindt men dan ook eenzelfde onderzoeker tegelijk in twee rubrieken.

Eindelijk gekomen tot de vraag: bij welke opvatting moeten wij ons aansluiten, hoe zullen we het verschijnsel noemen, hoe definieren, hoe verdelen, schijnt mij elke oplossing een voorlopige.

---

[1]) Z. f. Elektrochemie, **11**, 857 (1907).

Immers, de omwenteling, die de ontdekking der radioaktiviteit, de invoering van het elektronenbegrip, in onze opvattingen van het begrip atoom bezig is te brengen, wettigt het vermoeden, dat ingrijpende veranderingen in onze meningen over „isomerie" in een niet verre toekomst mogen worden verwacht.

Ik zou daarom willen definieren: isomerie noem ik het verschijnsel, dat stoffen van gelijke procentiese samenstelling bij gelijke uiterlike kondities (van temperatuur, druk, bestraling, elektriese of magnetiese toestand [1]) en gelijke fijnheid van verdeling verschil in eigenschappen vertonen.

Het woord isomeer is hier dus genomen voor het gehele verschijnsel, in zijn ruimste betekenis.

Dit schijnt mij gerechtvaardigd, omdat deze term de oudste rechten heeft en een belangrijke eigenschap, de gelijke samenstelling, op de voorgrond plaatst.

Deze definitie wijkt in twee opzichten af van de OSTWALDSE, die tegenwoordig wel de meest, zo niet enig gangbare is. Zijn definitie voor hetzelfde begrip luidt: stoffen, die tengevolge van verschillende energieinhoud verschil in eigenschappen vertonen.

Het eerste punt van verschil is de beperking, dat uiterlike kondities en fijnheid van verdeling gelijk moeten zijn. Volgens OSTWALD moest men immers zilver van 600° en van 0° isomeer noemen, het eerste brengt knalgas tot explosie, verbindt zich gemakkelik met metalen en zwavel, wat het laatste niet doet.

Ook zouden stoffen als rood en geel kwikoxyd isomeer moeten heten, om van grovere verschillen in fijnheid van verdeling niet te spreken. OSTWALD zelf doet dit evenwel niet.

Het tweede verschil, m. i. van veel groter gewicht, is de weglating van de klausule „tengevolge van verschillende energie-inhoud."

---

[1]) Om uit te sluiten, dat gedwongen toestanden als bv. getordeerd metaal, isomeer worden genoemd, zou men de beschouwingen moeten beperken tot de kleinste homogene deeltjes.

Het is wel zeer opvallend, dat OSTWALD, die steeds strijdt voor een hypothesenvrije natuurverklaring, zelf valt in de fout van hen, die hij bestrijdt; want, dat het verschil in energieinhoud de oorzaak zou zijn van verschil in eigenschappen is niets minder dan een onderstelling, die onbewezen is.

Waar de twee verschijnselen steeds gekombineerd voorkomen, te scheiden zijn in plaats noch tijd, is langs natuurwetenschappelike weg niet uit te maken, welke van beide primair, dus oorzaak is. Wat men oorzaak noemt, hangt ervan af, welke van de beide verschijnselen men het eenvoudigst uit het andere kan afleiden. En wanneer dan de keuze van OSTWALD de beste zou zijn, hetgeen, geloof ik, niet in ieder opzicht behoeft te worden toegegeven, dan nog is een dergelijke klausule in bovenstaande definitie onnodig.

Men kan zelfs verder gaan, wanneer vaststaat, dat er ook isomeren bestaan, die wel verschil in eigenschappen, maar geen verschillende energieinhoud bezitten. Zulke isomeren kennen we in de rechts- en links-opties aktieve isomeren. Hier is geen sprake van verschillende energieinhoud (immers de energie is een skalare grootheid), dus evenmin van een verschil in eigenschappen, dat hiervan een gevolg kan zijn.

Toch gedragen beide soorten lichamen zich tegenover het licht, bij uitkristalliseren, bij chemiese reakties, geheel verschillend. Daarom moeten de woorden „tengevolge van verschillende energieinhoud" uit de definitie worden weggelaten.

De energieinhoud is zelf een eigenschap als elke andere, die van het ene isomeer tot het andere kan verschillen. De nieuwe definitie is dus in deze zin ruimer [1]).

---

[1]) Het is nu ook begrijpelik, hoe het mogelik was, dat de OSTWALDSE bepaling zulk een opgang gemaakt heeft. Als kriterium van zijn indeling koos hij een van de gewichtigste eigenschappen in plaats van alle.

Dezelfde handelwijze heeft aan de elektrochemiese theorie van BERZELIUS het zelfde voordeel gegeven van een eenvoudige systematiek. Toch is deze theorie aan zijn eenzijdigheid te gronde gegaan.

Van de andere namen, waarmede hetzelfde verschijnsel is aangeduid, meen ik, dat alleen allotropie, maar dan in de oorspronkelike betekenis van isomerie bij elementen, kan worden gehandhaafd.

Deze rubriek isomerieën is belangrijk en eigenaardig genoeg om een naam, die er eenmaal voor bestaat, te blijven gebruiken.

Wat het nut en de wijze van indeling der isomerie betreft, zou ik mij willen aansluiten bij WEGSCHEIDER en BRUNI (zie p. 43 en 47).

Wat de eerste isomerie noemt, zou ik evenwel liever met de oudere naam chemiese isomerie willen aanduiden, waarbij zijn begrip polymorfie dan ook door fysiese isomerie zal moeten worden vervangen.

Het argument, dat tegen deze namen chemies en fysies wordt aangevoerd, nl. dat er een kontinue overgang bestaat, pleit eerder voor dan tegen deze nomenklatuur.

Die gevallen, waarin de onderscheiding tussen de beide groepen isomeren moeilik wordt, dragen in alle opzichten het kenmerk van het overgangsgebied van chemie en fysika.

De vraag, of een bepaald geval tot de ene of de andere rubriek behoort, laat zich dus niet, zoals SCHAUM meent, steeds beantwoorden. Ik geloof zelfs, dat men afwisselend de ene of de andere keuze kan doen, afhankelik van het standpunt, dat men wenst in te nemen, juist zoals men het oplossingsverschijnsel fysies of chemies kan noemen.

De fysiese isomerie onder te verdelen in enantiotropie en monotropie geeft verder een groot gemak, hoewel men weer voor ogen moet houden, dat het een onderscheiding is, die op utiliteitsgronden berust, niet steunt op essentiele verschillen. De enantiotropieën bezitten dan (in de kondities der proeven) wèl, de monotropieën niet een overgangspunt.

De chemiese isomerie kan men verdelen in polymerie en metamerie. De laatstgenoemde heeft voor bepaalde groepen van chemiese verbindingen weer onderverdeling nodig; bij organiese stoffen bv. tautomerie, geometriese isomerie, bij de zeer komplexe anorganiese verbindingen de isomerieën

van WERNER. Hier is de atoomhypothese, want deze is voor de chemiese isomerieën de enige leiddraad, nog niet zover uitgewerkt, dat systematiese indeling van het gehele terrein mogelik is. Maar daarom hoede men zich vooral voor het geven van nieuwe namen aan bijna hetzelfde verschijnsel. Waar een totaaloverzicht onmogelik is, kan dit hoogstens tot verwarring aanleiding geven. De historie der isomerie is daar, om dat te bewijzen.

DERDE HOOFDSTUK.

Voorstudies en Methoden.

A. *Keuze en bereiding van het materiaal.*

Daar de explosiviteit der platina-metalen voorkomt bij een aantal legeringen van verschillende dier metalen, en na behandeling met verschillende zuren, moest ik beginnen een keuze te doen uit een aantal mogelike kombinaties. Ik zocht diegene, die het explosieverschijnsel zo zuiver mogelik en in de hoogste mate vertoont.

Hierdoor was het gebruik van salpeterzuur uitgesloten, omdat daarbij tot 17 % stikstofverbindingen worden vastgelegd, die bij de explosie worden uitgedreven en dus het verschijnsel samengestelder maken. Aangewezen op de extraktie met zwavelzuur en zoutzuur, kon ik als onedele metalen alleen tin en zink gebruiken, waarvan het laatste in evenveel minuten kan worden verwijderd, als het eerste uren vereist. Ik koos daarom zink en trok uit met zoutzuur, omdat zinkchloride, ceteris paribus, zeer gemakkelik oplosbaar is, in tegenstelling met zinksulfaat.

Van de platina-metalen kwam rhodium het eerst in aanmerking, omdat dit het explosieverschijnsel het sterkst vertoont.

Voor mijn doel kon ik uit de voorraad van het laboratorium gebruik maken van een staafje gesmolten rhodium van 4×4 mm. doorsnede, wegende $\pm$ 16 gr., afkomstig van JOHNSON, MATTHEY en Co. te Londen.

Met koudbeitel en kniptang werden hiervan enige schijfjes van 2 à 3 mm. afgebroken.

Het materiaal is zeer hard, de breuk fijn kristallijn.

Deze stukjes werden, zoals dat door BUNSEN [1]) is aangegeven, met gesmolten zink („KAHLBAUM I") onder een chloorzinklaag gedurende twee uren verhit.

Er was in die tijd slechts een zeer klein gedeelte van het rhodium in oplossing gegaan. Zoals ik later zag, was hetzelfde reeds opgemerkt door JÖRGENSEN [2]).

Ik voel mij tot grote dank verplicht aan de firma W. C. HERAEUS te Hanau, die mij geheel belangeloos 100 gr. absoluut zuiver rhodium in poeder ter leen afstond. Dit materiaal, dat volgens de onderzoekingen van MYLIUS en DIETZ [3]) zeker niet meer dan 0.05 % platina als enige verontreiniging bevat en waarschijnlik zelfs geheel zuiver is, lost ogenblikkelik en onder vuurverschijnsels op in gesmolten zink. Voor mijn verdere proeven heb ik alleen dit rhodiumpreparaat gebruikt.

Om hieruit „explosief rhodium" te bereiden, volgde ik met een kleine wijziging de door BUNSEN aangegeven weg [1]). Stukjes zuiver zink (ik gebruikte achtereenvolgens de preparaten „pro analysi MERCK," „KAHLBAUM", „für forens. Zwecke, KAHLBAUM", zonder verschil in resultaat) werden in een porseleinen kroes bestrooid met het afgewogen rhodiumpoeder en een weinig zuiver chloorammonium.

Vervolgens werd op een goede TECLU-brander of een vierbrander het metaal gesmolten, terwijl bij kleine hoeveelheden tegelijk, chloorammonium op de smelt werd gestrooid. Terwijl het chloorammonium verdampt en met het zinkoxyd reageert onder waterstofontwikkeling, smelt het zink en lost met een gloeiverschijnsel het rhodium op. Bij het werken met grote hoeveelheden edel metaal moet men zorg dragen, dat bij dit gloeien het rhodium niet verstuift, bv. door er voor te zorgen, dat het niet te hoog in de kroes ligt en nog door stukken zink is bedekt. Op

---

[1]) Lieb. Ann. **146**, 275 (1868).

[2]) Journ. f. prakt. Chem. **27**, 436 (1838).

[3]) Berl. Ber. **31**, 3189 (1898).

deze wijze krijgt men een mooie, gladde regulus, vrij van vuil en oxyd, alleen bedekt met een laag oxychlorid.

Werkt men omgekeerd, nl. door het zink onder chloorammonium te smelten en daarna het rhodium erop te strooien, dan lost het niet altijd ogenblikkelik op. Heeft de oplossing later plaats, dan blijft er in de oxychloridlaag en boven op de regulus een zwart poeder drijven, dat rhodium bevat, wellicht als oxyd of in passieve vorm.

Wanneer de regulus goed gesmolten en door roeren met een glazen staaf homogeen was gemaakt, werd de vlam uitgedraaid en wachtte men tot de regulus vast, doch het zinkoxychlorid nog gesmolten was. De regulus werd daarna uit de kroes genomen, onder de waterleiding afgespoeld en met een doek geheel blank gepoetst. In sommige gevallen, vooral bij het begin van het onderzoek, werd de gehele gesmolten inhoud van de kroes in koud water uitgegoten. Het zink-rhodium viel dan als granules op de bodem, terwijl de vlokken van zinkoxychlorid, die in het water zweefden door een krachtige waterstraal konden worden verwijderd.

Voor kwantitatieve proeven heb ik deze behandeling nooit durven toepassen, uit vrees, dat in de granules zinkoxychlorid zou worden ingesloten.

De met een koudbeitel kleingehakte regulus, resp. de granules, werden dan in zoutzuur opgelost. Na afloop van de buitengewoon heftige waterstofontwikkeling werd het achtergebleven poeder door herhaald dekanteren gereinigd.

De vloeistoffen werden op een BÜCHNER-trechter met gehard filter afgezogen en ten slotte werd ook het poeder zelf hierop gestort. Brengt men het „explosieve rhodium" direkt op het filter met de zure vloeistof, dan moet men er voor zorgen, dat het filter nooit geheel leegloopt.

Aan de inwerking van lucht en zuur blootgesteld, lost het rhodium in merkbare hoeveelheid op, zoals door de rozerode kleur van het filtraat bewezen wordt.

Het geheel uitgewassen en drooggezogen poeder werd in een stoof met regulator gedroogd. Het viel dan gemakkelik van het filter als een fijn poeder van glinsterend grijze, tot fluweelachtig zwarte kleur.

Bij het onderzoek naar de explosiviteit ging ik als volgt te werk. Een kleine hoeveelheid van het materiaal werd in een reageerbuisje van ± 5 mm. doorsnede gebracht en op één punt met een kleine, niet lichtgevende vlam verhit. De opening van het buisje werd met de vinger gesloten, met het dubbele doel om materiaalverlies bij de explosie te voorkomen en om de ontploffing zoveel zekerder te kunnen waarnemen.

In twijfelachtige gevallen heb ik de proef steeds met meer materiaal herhaald, zodat de explosie altijd gekonstateerd is zowel door de druk op de vinger, als door het gloeiverschijnsel of het uiteenvliegen der deeltjes.

B. *Oriënteringsproeven.*

De litteratuur geeft weinig, en bij zuivere materialen geen aanwijzing, hoe men het heftigst ontploffend „explosief rhodium" kan bereiden.

A priori kan men veronderstellen, dat de mate van explosiviteit zal afhangen van een der volgende faktoren:

1°. de koncentratie van de regulus;
2°. de duur van verhitten;
3°. de wijze van afkoelen;
4°. de koncentratie van het zuur, waarmede wordt uitgetrokken;
5°. de temperatuur, waarbij dit uittrekken geschiedt;
6°. de temperatuur, waarbij gedroogd wordt.

De laatste faktor onderzocht ik het eerst. Er was immers te verwachten, dat hier een invloed zou te konstateren zijn, want, wanneer volgens DEBRAY een verhitting op 400°, wel is waar van het droge materiaal, de omzetting plotseling teweeg brengt, dan kon een langer durende verwarming op lager temperatuur een verandering der explosiviteit tengevolge hebben. Indien eventueel geen verandering, ook na lange tijd kon worden gekonstateerd, dan zouden uit dit feit alleen reeds belangrijke konklusies kunnen worden getrokken.

Om dit na te gaan, werd uit een grotere hoeveelheid

goed gemengd 3 % rhodium-zink-alliage „explosief rhodium" gemaakt. De massa werd in twee delen verdeeld en een deel in vakuo bij gewone temperatuur, een ander deel bij 100° gedurende ruim een uur gedroogd. Daarna werd ook deze hoeveelheid in vakuo in een exsikkator bewaard, tot het eerste preparaat droog geworden was. Een verschil in explosiviteit was evenwel niet te bespeuren.

Uit deze proef, die bij verschillende gelegenheden werd bevestigd, blijkt, dat men zonder nadeel het rhodium bij 100° kan drogen.

Om na te gaan, of er in het geheel geen, dan wel alleen een langzame omzetting plaats vond, heb ik de proef tot de volgende temperaturen uitgebreid:

1e. kokende zwavel ± 445°.
2e. kokende kwik ± 357°.
3e. kokende naftaline ± 218°.
4e. kokend water ± 100°.

Een glazen buis, die het „explosieve rhodium" bevatte, werd in een wijdere opgehangen, waarin een der bovenstaande stoffen gekookt werd. Door een terugvloeikoeler werd de damp gekondenseerd en weer in het kookvat teruggeleid.

De preparaten van „explosief rhodium", die in het zwavel- en die in het kwikbad werden gebracht, ontploften op het ogenblik, waarop de damp de buis met rhodium bereikte.

De massa, die op de temperatuur van kokende naftaline werd gehouden, gedroeg zich verschillend. Werd het poeder eerst in de buis gebracht en verhitte men daarna de naftaline, dan had er geen ontploffing plaats; bracht men evenwel het „explosieve rhodium" eerst later in de reeds verhitte buis, dan ontplofte het ogenblikkelik.

De proef, waarbij het niet direkt ontploft was, werd nu dageliks nagegaan, tegelijk met de vierde proef, waarbij het „explosieve rhodium" op 100° werd gehouden.

Het bleek, dat bij 218° na 3, bij 100° na 10 dagen geen explosie meer te konstateren viel. Dezelfde proeven werden, om toevalligheden uit te sluiten, enige malen herhaald;

de uitkomst bleek steeds dezelfde. Alleen wisselde de tijd zeer sterk, waarin de explosiviteit verloren ging; bij materiaal, afkomstig van eenzelfde bereiding, nl. bij 218° van 3 tot 8 dagen, bij 100° van 9 dagen tot $3\frac{1}{2}$ week.

Uit deze proeven heb ik besloten, dat:

1e. het drogen van „explosief rhodium" moest geschieden bij zo laag mogelike temperatuur en dat een temperatuur van 100° gedurende een paar uren zonder merkbare verandering werd uitgehouden;

2e. dat bij alle temperaturen tussen 15° en 440° het „explosieve rhodium" *metastabiel* is, tenzij men wil aannemen, dat een eventuele stabiele toestand bij bv. 400° niet is te bereiken, omdat reeds lang daarvoor, bv. bij 300° de omzettingssnelheid van de metastabiele modifikatie zeer groot is.

Toen de invloed van de temperatuur, waarbij gedroogd werd, was vastgesteld, werd nagegaan, welke veranderingen het explosieve materiaal onderging door varieren van elk der andere vijf faktoren.

Daar de uitslag negatief was, kan ik kort zijn met de beschrijving. Het zij voldoende te vermelden, dat:

reguli, bevattende van 0.5 tot 5 % rhodium,

direkt na het allieren of na tot 8 uren lang te zijn verhit geweest,

in water uitgegoten of in een Hempelse oven, onder langzame verkleining van de vlam afgekoeld,

uitgetrokken met sterk zoutzuur of met verdund zoutzuur (1 dl. zuur, 5 dln. water),

hetzij bij kookhitte, hetzij bij kamertemperatuur,

geen systematiese verschillen te zien gaven. Wel explodeerde het ene monster heftiger dan het andere, maar de graad der explosiviteit hield geen verband met de bovenstaande faktoren.

Het duidelikst blijkt dit hieruit, dat, als men een goed homogeen rhodium-zink-alliage in een aantal stukken hakt, de stukken zo gelijk mogelik in twee porties verdeelt en vervolgens de beide gedeelten geheel parallel behandelt, de resulterende hoeveelheden „explosief rhodium" onderling vaak even grote verschillen in ontplofbaarheid verto-

nen, als twee geheel verschillend behandelde monsters.

Er bestond nog altijd mogelikheid, dat het zink, dat volgens DEBRAY ten bedrage van 20 % in het „explosieve rhodium" aanwezig is, het verschijnsel onduidelik maakte.

Een weg, die er toe zou leiden om het zink weg te nemen, zonder het rhodium aan te tasten, kon daarom tot het doel voeren. Bovendien zou ik daardoor komen tot een zuiverder materiaal, dat later, bij meer kwantitatieve proeven grote voordelen zou aanbieden.

Neemt men, om de zinkregulus uit te trekken, sterk zoutzuur, dan verloopt de reaktie zeer stormachtig en de vloeistof wordt sterk verhit. De reaktie eindigt zeer plotseling, niet, alsof een steeds moeiliker aantastbaar alliage eindelik aan de inwerking van het zuur weerstand biedt.

Een sterker agens dan sterk kokend zoutzuur was mij evenwel niet bekend, want die, welke heftiger inwerken, zoals koningswater of heet sterk zwavelzuur, lossen ook het rhodium op. Er restte mij daarom alleen de duur der inwerking te verlengen.

Een hoeveelheid „explosief rhodium" werd gedurende 12 uren met sterk zoutzuur op de schudmachine geschud. Door de aanraking met lucht loste evenwel ook merkbaar rhodium op, terwijl de hoeveelheid zink, die op deze wijze werd uitgetrokken zeer gering was. Ik gaf hiervan de schuld aan de lage temperatuur van het zuur en besloot tot een extraktie bij hogere temperatuur onder luchtafsluiting.

Wegens het gebruik van kokend sterk zoutzuur kwam als filtermateriaal alleen poreuze aarde in aanmerking.

Met het denkbeeld een gewone SOXHLET-extraktietoestel te gebruiken, heb ik deze poreuze potten trachten te bakken uit een mengsel van kaolin, gemalen biscuitporselein en houtskool. Het blijkt werkelik mogelik na enige oefening hieruit potjes te maken van verrassend grote poreusheid; maar voordat de doorlaatbaarheid van een goede SOXHLET-huls is bereikt, worden ze zo breekbaar, dat er niet goed mee te werken is.

Toen andere uitgangsmaterialen al evenmin of nog minder tot het doel leidden, ben ik van dit denkbeeld terug-

gekomen en gebruikte een stuk van een PASTEURSE-kaars. Hierbij moet natuurlik de vloeistof doorgezogen worden. Verder wenste ik het zuur te kunnen verwarmen en het intermitterend te doen toevloeien, alle bewerkingen zoveel mogelik automaties te doen plaats hebben en het toestel een willekeurig lange tijd achtereen in bedrijf te kunnen houden.

Zo ontstond het apparaat afgebeeld in fig. 5.

De afgezaagde, poreuze pot S, die het uit te trekken materiaal bevat, is met een gummiring opgehangen in de buis T. Deze staat door de scheitrechter L in gemeenschap met de fles K, die door G met een koolzuurtoestel, door H met een waterstraalluchtpomp verbonden is. Boven de poreuze pot S mondt bij R de hevel uit, die het warme zoutzuur aanvoert. Dit zoutzuur komt uit de voorraadfles M door de kranen B en C en valt dan door een bolletje, dat voor het kontroleren van de druppels dient, in de buis N. Zodra deze buis gevuld is tot de hoogte van P, hevelt het zuur over. De afmetingen zijn zo gekozen, dat de hoeveelheid, die overvloeit, juist de poreuze pot kan vullen.

De ruimte U, die de poreuze pot omgeeft, wordt verhit door een kompositiebuis (op de figuur is die gestippeld), waarin bij W_2 stoom wordt geblazen. Dezelfde stoom doet dienst in W_1, om de glazen mantel O, die N omhult, te verhitten. Op deze wijze wordt het zoutzuur in N tot ruim 80° verhit en komt, na in S op het zink-rhodium te hebben ingewerkt, in L, waar het tussen 80° en 90° warm is.

De ruimten in U, N en M, boven het zoutzuur, worden door een koolzuurstroom vrijgehouden van lucht. Het buisje V is alleen ingeschakeld, om het koolzuur te bevrijden van de waterdamp, waarmede het in U is verzadigd en die bij afkoeling in de nauwe, lange, opgaande buizen anders tot moeilikheden aanleiding zou geven.

Om de proef uit te voeren, werd in de poreuze pot een hoeveelheid „explosief rhodium" gebracht, M gevuld met sterk zoutzuur, dat een half uur lang was uitgekookt en het gehele toestel gevuld met koolzuur, dat, na wassing door na-

trium-bikarbonaat en zwavelzuur, over een rol van 70 cm. lengte gloeiend, blank kopergaas, van zuurstof was bevrijd. Ondertussen werden de stoommantels op temperatuur gebracht. Wanneer de lucht uit de toestel was verdrongen, werd door de waterstraalluchtpomp de ruimte L geëvakueerd en door de kranen B en C het zoutzuur toegelaten.

De kraan C werd zo gesteld, dat de buis N juist gevuld werd in de tijd, die nodig was, voor het leegzuigen van S. Een ogenblik nadat S was geledigd, hevelde dan het zoutzuur in P over en vulde S weer geheel. Dan herhaalde zich het spel.

De gefiltreerde vloeistoffen verzamelden zich in L; van tijd tot tijd werden ze door F afgetapt door het vakuum af te zetten en door G koolzuur toe te laten. Natuurlik werd ondertussen B gesloten. Daar L te klein was, om alle vloeistof te bevatten, die gedurende de nacht werd gefiltreerd, werd de fles K ingevoegd.

Nadat eerst in een voorproef, die twee dagen en twee nachten duurde, met een minder volmaakt toestel was gebleken, dat de proef uitvoerbaar was en dat het geëxtraheerde „explosieve rhodium" nog explosief was, werden de kleine gebreken verbeterd en ging men over tot de definitieve proef.

Het gebruikte „explosieve rhodium" was uit een 1½ % regulus met sterk zoutzuur verkregen. De extraktie duurde weer twee dagen en twee nachten. Toen moest ik de proef afbreken, omdat de buis, waarin het koolzuur over gloeiend koper werd geleid, was doorgesmolten, een gevolg van de grote wisselingen van de druk van het lichtgas.

Het „explosieve rhodium" werd toen onmiddellik op de gewone wijze gewassen en gedroogd; het bleek explosief. De mate van explosiviteit verschilde niet van de meeste gewone preparaten.

De vloeistoffen, die in de scheitrechter L waren verzameld, werden van twaalf uur tot twaalf uur samengevoegd. Van de vier zo verkregen vloeistoffen werden de laatste drie geanalyseerd.

Dit geschiedde door in te dampen op een OSTWALD se

oven; op het laatst werd door toevoeging van een weinig zwavelzuur het hygroskopiese zinkchlorid omgezet in sulfaat.

Daarna werd de droogrest met ammonia grotendeels geneutraliseerd en met ammoniumacetaat en azijnzuur zwak zuur gemaakt. Door gedurende een nacht met mierenzuur op het waterbad te verhitten, slaat uit deze vloeistof het rhodium kwantitatief neer.

In de van rhodium bevrijde vloeistof wilde ik het zink bepalen volgens SPITZER [1]), door elektrolyse van de alkaliese zinkoplossing. Bij een vloeistof, die ik uit rhodiumkaliumchlorid en zinksulfaat bereid had en waaruit ik het rhodium op de aangegeven wijze had verwijderd, was dit bij lage zinkkoncentraties mogelik gebleken. Toen ik evenwel aan de vloeistof, afkomstig van de extraktie, NaOH toevoegde, loste het neerslag slechts voor een deel op, hoe groot de overmaat loog ook was. Hierdoor ging een analyse verloren, want met de grote massa sterke loog was niet veel aan te vangen. De beide andere hoeveelheden heb ik daarom anders behandeld, nl. geneutraliseerd met ammonia en volgens TREADWELL [2]), het zink als sulfide neergeslagen. Dit laatste werd in een weinig zuur opgenomen en uit deze oplossing trachtte ik door toevoeging van NaOH een alkaliese zinkoplossing te bereiden, zonder de hoeveelheid loog te overdrijven.

Weer bleef een neerslag, dat door opnieuw aanzuren niet verdween en dat kiezelzuur bleek te zijn. Ik heb het afgefiltreerd en omdat mijn vloeistof anders te rijk aan zouten zou worden voor de elektrolyse, het zink met Na_2CO_3 neergeslagen en als ZnO gewogen.

De resultaten waren, dat in ten naastebij gelijke hoeveelheden vloeistof

afkomstig van het	aanwezig waren	
	Rhodium in gr.	Zink in gr.
12e—24e uur	0.0047	
24e—36e „	0.0027	0.0198
36e—48e „	0.0034	0.0130

[1]) Z. f. Elektrochemie **11**, 403 (1905).

[2]) TREADWELL, Kurzes Lehrbuch der analytischen Chemie, Leipzig und Wien, 3e Aufl. 1905. II. 103.

Daar de 1.5 gr. rhodium, die zich in de PASTEURSE kaars bevonden, volgens DEBRAY met ongeveer 0.3 gr. zink moesten verbonden zijn, zou het verwijderen daarvan, als dageliks ongeveer 0.030 gr. werd verwijderd, tien dagen kosten. Volgens de op p. 59. vermelde proeven, zou in die tijd het „explosieve rhodium", alleen door de hoge temperatuur reeds, geheel of grotendeels zijn omgezet.

Toen deze weg geen resultaat beloofde, heb ik beproefd het zink te verwijderen door verdamping. Hierbij leidde mij de volgende overweging. De vorming van het „explosieve rhodium" wordt blijkbaar niet verhinderd door een hoge temperatuur, zoals die optreedt bij het smelten van zink. Integendeel, die smelting schijnt essentieel te zijn bij de vorming. Het is dus zeer goed denkbaar, dat het zink alleen dient om de omzetting van het rhodium, dat bij hoge temperatuur een overgangspunt zou kunnen hebben, te vertragen, zodat ik de bij die hoge temperatuur stabiele vorm zonder omzetting zou kunnen afkoelen tot de gewone temperatuur, waarbij de omzetting langzaam genoeg verloopt, om de tegenwoordigheid van het zink onnodig te maken. In dit geval zou het mogelik zijn „explosief rhodium" te verkrijgen, door het metaal eerst te verhitten tot boven het smeltpunt van zink en dan plotseling af te koelen. Dat blijkt evenwel niet te gaan.

Om nu de kondities zooveel mogelik gelijk te maken aan die, waarin het explosieve metaal zich vormt, ben ik uitgegaan van een op gebruikelike wijze verkregen zink-rhodium-regulus. Deze heb ik in een HEMPELSE oven zolang met de blaasvlam verhit, tot er geen zinkdampen meer ontweken. Vervolgens werd de gloeiende kroes met zijn inhoud snel uit de oven genomen en in koud water gedompeld.

De stukjes metaal zagen eruit als half samengesinterde metaalkrullen en lieten zich gemakkelik poederen. Zij vertoonden geen spoor van explosiviteit.

Een herhaling van deze proef, waarbij de, voor een snelle afkoeling ongunstige, vorming van zinkoxyd aan de wanden van de kroes werd vermeden door een stroom lichtgas onder in de oven te leiden, gaf tot tweemaal toe hetzelfde resultaat.

Het „explosieve rhodium" verder te onderzoeken, beloofde weinig, voordat ik zijn vorming en zuivering geheel in de hand had.

Omdat bij die vorming slechts twee processen optreden, nl. het smelten met zink en het uittrekken met zuur, scheen het volgende alternatief onvermijdelik:

of het „explosieve rhodium" vormt zich bij het smelten, (of het afkoelen van de regulus) en de inwerking van het zuur bepaalt zich tot het blootleggen van de gepreformeerde stof;

of wel het „explosieve rhodium" vormt zich eerst door de inwerking van het zuur op een in de regulus aanwezige zink-rhodium-verbinding. In beide gevallen zou een onderzoek van de zink-rhodium-alliages licht kunnen verschaffen.

VIERDE HOOFDSTUK.

Onderzoek der Rhodium-zink-alliages.

Het onderzoek der rhodium-zink-alliages vervalt in twee delen.

Om te onderzoeken, of het „explosieve rhodium" in de zink-regulus reeds is gepreformeerd, zal men die alliages langere tijd op hogere temperatuur moeten houden, waarbij het „explosieve rhodium" zich zeker omzet. Hoewel het in deze onderstelling vrij zeker is, dat de omzetting der alliages veel trager verloopt dan die van het zuivere materiaal, en waarschijnlik, dat door de toevoeging van zulke grote hoeveelheden zink een eventueel bestaand overgangspunt sterk is verschoven, mag men toch op den duur een omzetting verwachten, mits men slechts een ruim temperatuurgebied onderzoekt [1]).

Wanneer men daarentegen wil nagaan, uit welke verbindingen en oplossingen het alliage is opgebouwd, om daaruit te besluiten tot de reaktie-produkten, welke er met zoutzuur uit kunnen worden gevormd, dan zijn de gewone methoden van de fasenleer op hun plaats.

Wegens de lange duur van de eerste reeks proeven heb ik het onderzoek in beide richtingen te zelfder tijd uitgevoerd.

Voor de eerste reeks moest een regulus, die bij uittrekken met zoutzuur „explosief rhodium" leverde, lange tijd

---

[1]) Het is moeilik hier op analogieën af te gaan, omdat de gevallen, die het meest analoog zijn, bij geheel andere temperaturen verlopen, bv. de vorming van grauw tin uit de tinamalgamen bij temperaturen, die dicht bij kamertemperatuur moeten liggen. Zie VAN HETEREN, Z. f. anorg. Chem. **42**, 129 (1904).

worden verhit op temperaturen, waarbij de omzetting plaats had.

De proeven werden uitgevoerd op een wijze, geheel analoog met die, welke met het explosieve materiaal zelf zijn gedaan, zie p. 59. Wegens de vermoedelike lange duur werden in plaats van glazen vaten koperen bussen gebruikt, waarin de verhittingsvloeistoffen werden gekookt. Zij waren van boven voorzien van een dop, waarin een glazen buis werd bevestigd, die het alliage moest bevatten. Een zijbuis, die schuin omhoog liep, diende als koeler.

Het gebruik van koperen verhittingsvaten sloot het gebruik van kwik uit. In plaats daarvan heb ik phenanthreen genomen. Zoals later bleek, was dit geen gelukkige keuze, want deze stof verharst tot een rode koek, die telkens moet worden verwijderd en door nieuw phenanthreen vervangen.

De verhittingsbaden waren:

Kokend water	± 100°.
Kokende naftaline	± 218°.
Kokende phenanthreen	± 340°.
Kokende zwavel	± 445°.

De glazen buizen, die erin hingen, bevatten ieder 12½ gr. alliage met 3.6 % rhodium.

De buizen waren gesloten met gummistoppen, om diepergaande oxydaties te voorkomen.

De wisselingen van de gasdruk, waardoor 's avonds de vloeistoffen geheel wegdestilleerden, terwijl tegen de morgen de temperatuur der baden ver beneden het kookpunt daalde, werden voldoende gekompenseerd door een drukregulator, die, naar het principe der in sommige gasfabrieken gebruikelike regulatoren (systeem Gledg), uit glazen klokken, buizen en gummistoppen was gekonstrueerd.

De phenanthreenproef werd na ruim een maand afgebroken wegens de onmogelikheid het bad in goede konditie te houden; de waterdamp tastte de glazen buis, waarin zich het rhodium-zink-alliage bevond, zeer sterk aan, zodat de buis tot vier keer toe bleek gebroken te zijn. Daardoor was het metaal in aanraking gekomen met de hete waterdamp,

die het had aangetast. Na $2\frac{1}{2}$ maand onafgebroken verhitting werd daarom deze proef gestaakt en de onaangetaste rest van het metaal onderzocht.

De zwavel- en naftalinebaden werden eerst, na onafgebroken bijna 4 maanden in werking geweest te zijn, afgezet.

De temperaturen van de laatste drie baden werden dageliks minstens tweemaal gekontroleerd en bevonden resp. 90°—100°, 210°—225° en 430°—450°. Alle alliages waren oppervlakkig een weinig geoxydeerd. Datgene, dat op 440° was verhit geweest, vertoonde nog de biezonderheid, dat er hier en daar kogelvormige kristalaggregaten in voorkwamen, die er uitzagen als de ogen van insekten, bv. van een vlinder. Alle vier alliages en tegelijk daarmede ook een deel van hetzelfde alliage, dat niet verhit was geweest, werden op de gebruikelike wijze met zoutzuur uitgetrokken en de residuen gewassen en gedroogd. Alle vijf de hoeveelheden rhodium, die zo werden verkregen, waren explosief en wel in zo gelijke mate, dat het onmogelik was met zekerheid een verschil te konstateren.

Als men uit dit negatieve resultaat een konklusie mag trekken, dan is het deze, dat het „explosieve rhodium" *niet* als zodanig in de regulus aanwezig is.

Het tweede deel van het onderzoek, nl. dat naar de fasensamenstelling van het alliage, door het bepalen van de smeltlijn, is slechts voor een klein deel uitgevoerd en draagt het karakter van een vooronderzoek.

Daar het te verwachten was, dat van de alliages wegens de moeilike smeltbaarheid van het rhodium en de vluchtigheid van het zink slechts die met laag rhodiumgehalte zouden onderzocht kunnen worden, was het gewenst een arbeidsmethode te kiezen, die waarborgen bood voor grote gevoeligheid. Daarom koos ik als thermometer niet een thermo-element, hoewel dit in het gebruik zeer eenvoudig is, maar de weerstandspyrometer volgens CALLENDAR [1]) en GRIFFITH [2]), zoals die gebruikt is door HEYCOCK & NEVILLE [3]).

[1]) Phil. Trans. **178**, 161 (1887).
[2]) Phil. Trans. **184, A**, 361 (1893).
[3]) J. chem. Soc. **67**, 160 (1895).

De pyrometers van dit type, die in den handel zijn, zijn echter zeer groot. Het eigenlike weerstandsspoeltje heeft een lengte van 20 mm., de porseleinen buis een diameter van inwendig 7 en uitwendig 12 mm. Het verschil van bijna een graad, dat HEYCOCK & NEVILLE vonden, wanneer ze het smeltpunt bepaalden van 400 gr. zink, in plaats van 700 gr., deed het ergste vrezen bij metingen, waarbij het werken met nog geringere hoeveelheden noodzakelik kon worden. Daarom werd, naar een model, dat mij welwillend door Dr. C. VAN EIJK te Breda werd gegeven, een pyrometer gekonstrueerd volgens hetzelfde principe, doch van kleiner afmeting. De moeilikheden, die zich daarbij voordeden, werden achtereenvolgens overwonnen, voor een belangrijk deel dank zij de vaardigheid van de instrumentmaker van het laboratorium J. W. DE GROOT.

Zoals bekend is, bestaat het oorspronkelik instrument uit een mika kruisje, waarop een dunne draad van zuiver platina is opgespoeld. De einden van deze draad zijn geweld aan twee dikke platinadraden, die, te zamen met twee onderling verbonden, zg. kompensatiedraden, de gehele lengte van de pyrometer doorlopen. Deze vier draden worden door doorboorde schijfjes mika onderling geïsoleerd.

Voor de maten van het te maken instrument was ik, wat de diameter betreft, gebonden aan de porseleinen buizen, die in den handel voorkomen. In verband hiermede werd de doorsnede op 4.8 mm. bepaald. Met het oog op proeven met geringe hoeveelheden metaal werd de lengte van het spoeltje 1 cm. genomen. Om nu toch een voldoende lengte platinadraad op het spoeltje te kunnen wikkelen, moesten de schroefgangen klein zijn, zo klein, dat ze van mika niet met voldoende stevigheid waren te maken. Ook de mika schijfjes, die de vier opgaande draden moesten isoleren, werden te zwak. Ik ben dus, ondanks de waarschuwing van GRIFFITH, overgegaan tot het gebruik van biskuit en gebakken kaolin. Het kruisje (zie fig. 3) werd op de draaibank door slijpen en vijlen uit een poreuze tegel (ROZENBURG) gemaakt en nadat ook de nodige

gaten in de ribben waren geboord, gebakken bij de hoogste temperatuur, die met een kleine ISSEMS-oven te bereiken was. Het was dan ongeveer 10 % gekrompen (bij het maken was daarop gerekend) en daarbij halfdoorschijnend geworden als porselein. Op de schroefdraad, die 48 gangen per inch bevatte, werd bifilair een zuivere platinadraad (HERAEUS) gewonden van 0.15 mm. dik. De beide einden van deze draad, die 33 cm. lang was, werden in de knalgasvlam gesoldeerd aan draden van zuiver platina, die 0.6 mm. dik waren, terwijl op dezelfde hoogte, waar deze dikke draden begonnen, ook de zg. kompensatiedraad door het kruisje gestoken was. De vier opgaande draden werden naar boven geïsoleerd, afwisselend door biskuitcylinders, die van vier zijdelingse gleuven voorzien waren en door lage cylindervormige blokjes, van kaolin gebakken, elk op vier plaatsen doorboord.

Het geheel (fig. 4), ongeveer 30 cm. lang, kreeg zo een grote stevigheid.

Bovenaan werden de vier platinadraden bevestigd aan vier schroeven, die vastgemaakt waren aan het houten handvat, dat tevens als vatting diende voor de verglaasd porseleinen beschermingsmantel (Königl. Porzellanmanufaktur) van 5 mm. inwendige en 7 mm. uitwendige diameter.

Bij de eerste proeven heb ik buizen van kwarts gebruikt in plaats van porseleinen. Hoewel de onbreekbaarheid bij snelle temperatuurwisselingen zeer aangenaam was en de aantasting van het kwarts door zink, wanneer men oxydatie voorkwam, niet al te hinderlik, was toch de snelheid, waarmede zich de pyrometer instelde, niet zoveel groter, dat het de meerdere kosten loonde.

Het schema voor de schakeling van de pyrometer was dat van HEYCOCK en NEVILLE, zoals in fig. 2 aangegeven. De vaste klossen in de takken G_1B_2 en G_1B_1 waren vervaardigd van met zijde omsponnen manganindraad, dat bifilair op glazen buizen was gewikkeld. Daarna waren de weerstanden met schellakvernis bestreken en gedurende 3 uren op 140° verhit, om de schadelike invloed van het

winden op te heffen [1]). De weerstanden werden in een WHEATSTONEse brug gemeten en nauwkeurig gelijk gemaakt; zij bedroegen ongeveer 4.8 Ohm.

Tegen de laboratoriumlucht werden de klossen beschermd door ze in glazen buizen op te sluiten.

De weerstandsbank K was een gekontroleerde bank van KÖHLER te Leipzig. Als meetlat nam ik een instrument, zoals dat gewoonlik voor de bepaling van het geleidingsvermogen van elektrolyten volgens F. KOHLRAUSCH wordt gebruikt; maar, omdat de grote weerstand van de platina-iridium-draad ongunstig was voor de nauwkeurigheid van de metingen, heb ik in plaats daarvan een platina-draad genomen. De weerstand hiervan was ongeveer 0.78 Ohm. Deze waarde komt beter overeen met die, welke HEYCOCK en NEVILLE als het meest geschikt opgeven.

Als galvanometer gebruikte ik een in het laboratorium aanwezig instrument van HARTMANN en BRAUN van het d'ARSONVAL-type [2]). Het was voor mijn doel niet geheel geschikt, omdat voor deze metingen instrumenten met sterke demping worden vereist. Ook was de gevoeligheid der verschillende delen van het gehele meetapparaat niet in overeenstemming. Voor oriënterende proeven heb ik mij evenwel ermede tevreden gesteld. De galvanometer was, wegens de trillingen in het gebouw, opgehangen volgens de methode van JULIUS [3]) en het geheel, om luchtstromen onschadelik te maken, omgeven door een blikken bus, die van een venster was voorzien. De galvanometerstand werd door spiegelaflezing in een EDELMANN-kijker waargenomen.

In de hoofdstroom, geleverd door een akkumulator, werd een weerstand van 200 Ohm geschakeld.

Het eerst heb ik de vaste punten van de pyrometer bepaald op de wijze door HEYCOCK en NEVILLE [4]) aangegeven.

---

[1]) Zie OSTWALD-LUTHER, Hand- und Hilfsbuch zur Ausführung physikochemischer Messungen, Leipzig 1902, p. 355.

[2]) De kwartsdraad-galvanometer van WERTHEIM SALOMONSON, Phys. Zeitschr. **8**, 195 (1907) schijnt voor metingen als deze biezonder geschikt.

[3]) Z. f. Instrumentenkunde, **18**, 85 (1898).

[4]) J. chem. Soc. **67**, 195 (1895).

Ter bepaling van het nulpunt nam ik ijs van gedestilleerd water, dat, met water gemengd, in een koperen vat, snel door een glazen roerder werd geroerd. Het gehele vat stond in een grotere bak, die met gewoon ijs geheel was gevuld.

De bepaling van het honderdpunt geschiedde in een dubbele stoommantel, zoals gewoonlik voor het kontroleren van thermometers wordt gebruikt.

De zwavel was bereid uit pijpzwavel, door deze driemaal om te kristalliseren uit gezuiverde [1]) zwavelkoolstof en vervolgens enige uren op 80° te verhitten. Voor de bepaling van het kookpunt van zwavel gebruikte ik de door HEYCOCK en NEVILLE aangegeven toestel. Later, ook in plaats van de glazen mantel een ijzeren bus; onafhankelik van het gebruikte vat werd dezelfde waarde voor het kookpunt gevonden. Voor de berekening werden de door HEYCOCK en NEVILLE aangehaalde formules en konstanten gebruikt.

Na de meting der vaste punten heb ik, als vooroefening, de smeltpunten van tin en zink en vervolgens de afkoelingskurve van een tin-zink-alliage bepaald. Voor deze laatste bepaling heb ik niet, zoals HEYCOCK en NEVILLE, het tin later aan de smelt toegevoegd, maar ben ik direkt van het reeds gevormde alliage uitgegaan, omdat dit bij het rhodium-zink de enig mogelike weg zou zijn.

De metalen of alliages werden gesmolten in cylindriese kroezen van gebakken aarde, die in een ijzeren bus met magnesiumoxyd stonden. Het geheel werd in een kleine RÖSSLER-oven verhit. De smelt, die door een koolzuur- of lichtgasstroom tegen oxydatie werd beschut, werd geroerd met een roerder, die uit een Goudse pijp door afslijpen was verkregen. Een motor bewoog de roerder op en neer.

De waarnemingen werden zo uitgevoerd, dat de tijd werd bepaald, waarop bij een bepaalde aflezing op de meetlat, de galvanometer de nulstand passeerde; dan werd het schuifkontakt op de brug over een bepaalde afstand

---

[1]) Zie OBACH, J. f. prakt. Chem. N. F. **26**, 281 (1882).

verschoven, waardoor de galvanometer weer een uitslag kreeg, die door de geleidelike verandering van de temperatuur van de smelt hoe langer hoe kleiner werd. De verschuivingen van het kontakt op de meetlat moesten natuurlik zo groot genomen worden, dat de naald geen schommelingen meer vertoonde, als hij in de nabijheid van de nul was gekomen. Bij deze wijze van werken komt de weerstand, dus de temperatuur, niet geheel overeen met die, welke men uit de stand van het schuifkontakt zou berekenen, want de galvanometer hinkt altijd een weinig na. Dit heeft echter op het resultaat geen invloed.

Om de gang van de galvanometer zo regelmatig mogelik te maken, werd het kontakt telkens over een gelijke afstand verplaatst. Dit verhoogde niet merkbaar de moeilikheid, dat de tijd, waarop de naald de nul moest passeren, kon worden berekend. De mogelikheid van een subjektieve faktor als deze, is bij waarnemingen door één persoon slecht te vermijden. Een tweede nadeel bestond daarin, dat de waarnemingen voortdurend de volle aandacht vragen en dus uiterst vermoeiend zijn, vooral bij langer durende proeven. Daardoor werden de gevonden waarden, die in het begin van elke proef grafies tot een mooie gladde lijn te verenigen waren, na een half uur en langer steeds minder gelijkmatig, onafhankelik op welk punt der afkoeling de waarneming was begonnen. Ik verkreeg in de bepaalde punten een overeenstemming binnen 2° en ging dus over tot de zink-rhodium-alliages. Onderzocht werden alliages met $\frac{1}{2}$, 1, $3\frac{1}{2}$ en 5 % rhodium. Van geen enkel alliage kon een beginstolpunt worden gevonden; de eindstolpunten lagen bij het smeltpunt van zink, waarschijnlik een weinig hoger, maar dat is niet zeker.[1]) Het alliage met 5 % rhodium kon bij een temperatuur van ongeveer 1000°, waarbij het zink in open toestellen kookt, bijna niet meer geheel gesmolten worden. Met de roerder werden bijna altijd nog vaste deeltjes waargeno-

[1]) Hetzelfde verschijnsel werd door HEYCOCK & NEVILLE voor zink-platina gevonden, J. chem. Soc. **71**, 412 (1897).

men. Hier komt dus blijkbaar de steil lopende smeltlijn in konflikt met de damplijnen, d.w.z., dat de verzadigde oplossing kookt. Een voortzetting van de bepalingen met alliages van hoger rhodiumgehalte wordt daardoor zeer bezwaarlik, omdat deze zou moeten geschieden in gesloten toestellen, welke bij temperaturen van kokend zink aan druk weerstand kunnen bieden.

Ik ben daarom niet verder gegaan.

Uit de gegevens, die het onderzoek der zeer verdunde alliages had opgeleverd, meende prof. BAKHUIS ROOZEBOOM, die mij met zijn bekende bereidwilligheid hierbij raad gaf, dat waarschijnlik het gedrag der rhodium-zink-alliages tot 1000° zou moeten worden voorgesteld door het onderste deel van figuur 1. Tevens vestigde hij mijn aandacht erop, dat bij veel hogere temperatuur, boven het gebied, waar bij gewone druk geen vloeistof kan bestaan, weer een ontmenging moest plaats hebben.

Het diagram krijgt dus de in fig. 1 voorgestelde vorm, indien men tenminste geen komplikaties aanneemt door isomerie-verschijnselen, enz.

Wij hebben hier het geval, waarin, bij een binair mengsel, waaruit zich mengkristallen afzetten, de damplijnen in konflikt komen met de vloeistoflijnen.

Zuiver zink smelt in A; door toevoeging van rhodium vormen zich uiterst zinkrijke mengkristallen, (prakties zuiver zink) naast kristallen F, die zeer rijk aan rhodium zijn. Dit is de grondstof voor het „explosieve rhodium", dat door de inwerking van het zuur wordt vrijgemaakt. Bij hogere temperaturen verandert de samenstelling van de vloeistoffen, die met mengkristallen, waarvan ook de samenstelling zich van F tot G geleidelik wijzigt, in evenwicht zijn, totdat op de horizontale lijn door G de vloeistoflijn gesneden wordt door de lijn, die de temperatuur en koncentraties van vloeistoffen aangeeft, die met de damp in evenwicht kunnen zijn. Op dat ogenblik hebben we naast elkaar damp, vloeistof en vaste mengkristallen, dus een stelsel van drie fasen. Verhogen we de temperatuur, dan zal de vloeistoffase verdwijnen en we krijgen een nieuwe

reeks evenwichten tussen de damp enerzijds en de mengkristallen anderzijds. Dit gebied wordt van boven begrensd, doordat weer, nadat het grootste deel van het zink is verdampt, een vloeistoffase optreedt en we nu kunnen krijgen evenwicht van vloeistoffen met de dampen HD of met de vaste mengkristallen CK.

Over het beloop der lijnen is nog te zeggen, dat de vloeistoflijn tussen A en B steil omhoog moet lopen. (Het snijpunt met de horizontaal door G moet iets meer naar rechts liggen, nl. op ongeveer 5 % Rh.) Dit is te besluiten uit het feit, dat er van deze alliages geen beginstolpunt is te vinden.

De lijn BH moet in de nabijheid van B prakties op de zijas lopen, aangezien er bij het verhitten geen Rh verdampt. Indien men sterk verhit, blijft er een metaal achter, dat zeer arm is aan zink en nog nauwliks tekenen van smelting vertoont. Hieruit blijkt, dat H zeer dicht bij de Rh-as is gelegen.

Daar het diagram op slechts weinige en onvolledige gegevens is opgebouwd, kan het natuurlik niet meer zijn dan een schema, waaruit we het weinige kunnen aflezen, dat we van de rhodium-zink-alliages weten.

VIJFDE HOOFDSTUK.

Onderzoek naar de Samenstelling van het „Explosieve Rhodium."

Tot zover waren door mij geen analyses van het „explosieve rhodium" verricht. Direkt belang hadden zij voor mijn onderzoek niet, tenzij er bij de explosie ook iets meer plaats vond dan een isomere omzetting.

Door de verklaringen van BUNSEN en DEBRAY, dat er geen gassen vrijkwamen en dat zij meenden een allotropie voor zich te hebben, had ik geen reden hieraan te twijfelen. Zelfs toen ik de latere analyses van DEBRAY [1]) vond, hield ik aan mijn eerste opvatting vast, omdat bij deze analyses niet de zekerheid bestond, dat het geanalyseerde materiaal voldoende gedroogd en van ingesloten gassen bevrijd was. Verder gaf deze analyse nog aanleiding tot kritiek, omdat het, gegeven de heftigheid der explosie, onmogelik scheen het geëxplodeerde materiaal kwantitatief in het schuitje te wegen (zie p. 7.) Het moest nl. geheel verstoven zijn geweest.

Na het geringe sukces, dat de andere proeven hadden gehad, ging ik echter tot de analyses terug, die ik dadelik met vrij grote nauwkeurigheid uitvoerde, omdat, zo er gassen vrijkwamen, hoogstens op een kleine hoeveelheid mocht worden gerekend.

Een vrij lange barometerbuis van 3 mm. lumen was van boven afgesloten door een driewegkraan, die verbinding kon maken of met een GERIJKSE oliepomp of met een toestel, dat luchtvrij koolzuur leverde. De buis stond van

[1]) C. R. **104**, 1579 (1887).

onderen in een schaal met kwik. Een weinig beneden de driewegkraan, maar meer dan 80 cm. boven het kwikniveau, was een zijbuis aangesmolten, waaraan een kolfje met ongeveer 0.3 gr. „explosief rhodium" hing. Nadat de buis en het kolfje afwisselend enige malen waren leeggepompt en met koolzuur waren gevuld, werd de toestel zover mogelik geëvakueerd, de driewegkraan gesloten en de stand van het kwik in de barometerbuis genoteerd. Vervolgens werd het kolfje verhit met een vlam en daardoor het rhodium tot explosie gebracht. Met begrijpelike verwondering zag ik, dat het kwik onder uit de barometerbuis werd geslingerd. Bij afwezigheid van gas, dat door zijn uitzetting grote drukkingen kon teweegbrengen, verwachtte ik nl. een uiterst rustige ontploffing. Na bekoeling bleek er een hoeveelheid gas te zijn overgebleven en het geëxplodeerde poeder kleefde aan elkaar, alsof het vochtig was. Ook op de wanden van de buis was een weinig aanslag te zien. De aard van het ontwikkelde gas was moeilik na te gaan. Ik heb alleen gezien, dat het niet door kali werd geabsorbeerd. Het was dus geen CO_2, Cl of HCl. Daar bovendien de proef zich in deze vorm niet leende tot een kwantitatieve bepaling, wegens de heftigheid van de explosie en de geringe hoeveelheid materiaal, waarmede gewerkt kon worden, heb ik hem herhaald in een apparaat, dat ten slotte de in fig. 8 afgebeelde vorm heeft aangenomen.

De vijf-liter kolf L bevat een zorgvuldig uitgekookte sterke soda-oplossing, waaruit, door uitgekookt sterk zwavelzuur, dat uit M toedruppelt, luchtvrij koolzuur wordt ontwikkeld. Het gas passeert dan de terugvloeikoeler K, die het verdampte water terughoudt, een wasflesch W, gevuld met sterk zwavelzuur en twee U-buizen U_I en U_{II}, waarin zich eveneens sterk zwavelzuur bevindt, dat over glazen kralen verdeeld is. Vervolgens komt het in de glazen buis G, waarin het schuitje S kan worden geschoven, dat het „explosieve rhodium" bevat. De buis wordt afgesloten met een doorboorde gummistop, waardoor een glazen buis is gestoken, die in F zodanig is omgebogen, dat de opening

naar de stop is gekeerd en deze bijna raakt. Een slijpstuk E verbindt de buis met de GATTERMANSE buis AB. De U-buizen U_{III} en U_{IV} werden eerst bij latere proeven ingevoegd. Voor de gummiverbindingen werd goede zuigslang gebruikt.

De eerste proeven hadden getoond, dat het nodig was deze slangen en alle andere delen, die bij de explosie los konden geraken, van stevige koperdraadligaturen te voorzien.

Bij de proef werden E en F losgenomen. Het schuitje S werd gevuld met een gewogen hoeveelheid „explosief rhodium" en de buis met F gesloten.

Nadat de lucht in kolf L en zoveel mogelik ook in het overige toestel verdrongen was door koolzuur uit een gewoon koolzuurtoestel, werd uit L zuiver, luchtvrij koolzuur ontwikkeld. Na een paar uren werd dan de buis AB met de toestel verbonden en nu wachtte men tot het gas, dat zich bij B verzamelde, geheel door de loog werd geabsorbeerd, op dezelfde wijze, als dat bij de organiese stikstofanalyse gebruikelik is. Dan werd de verbinding tussen U_{II} en G door een klemkraan dichtgeklemd, C gesloten en het schuitje S langzaam en gelijkmatig verhit om de ontploffing van het „explosieve rhodium" te bewerken. Het omgebogen buisje F belette het indringen van het rhodium in de absorptie-apparaten. Vervolgens werden de kranen voorzichtig geopend en onder verhitten van de gehele buis, spoelde men het gevormde gas door een koolzuurstroom in de buis B. Nadat de hoeveelheid gas in B konstant was geworden, werd nog enige tijd koolzuur doorgeleid. Daarna bracht men het gas in een HEMPELSE gasburet over en bepaalde het volume. In een voorproef was gebleken, dat het gas waterstof bevatte. De hoeveelheid hiervan werd berekend uit de volumevermindering, die het onderging na mengen met zuurstof en ontploffen. De hoeveelheid CO, die één keer in meetbare hoeveelheid ontstond door het geëxplodeerde (zinkhoudende) materiaal lang in de koolzuurstroom te gloeien, werd in rekening gebracht door het gevormde CO_2 met KOH weg te nemen.

Bij deze proef, waarbij voortdurend gas werd ontwikkeld en ik dus geen kriterium had om te eindigen, heb ik drie uren gas doorgevoerd. Bij de overige proeven ongeveer één uur.

Om te zien, of het toestel sloot, werd een blanko-proef uitgevoerd, waarbij ook het „explosieve rhodium" in het schuitje werd gebracht, doch waarbij de ontploffing niet werd uitgevoerd.

Nadat gedurende $1\frac{1}{2}$ uur koolzuur was doorgeleid, bleef in B 0.4 cc. gas achter, dat niet door kali werd geabsorbeerd. Waterstof kon ik in dit gas niet aantonen, wat misschien is toe te schrijven aan de kleine hoeveelheid. Het is zeer opmerkelik, dat de hoeveelheid gas, die hier achterblijft, relatief zo groot is. Bij de stikstofanalyse van organiese stoffen, waar veel minder zorg wordt besteed aan het luchtvrij maken van het koolzuur, krijgt men steeds kleiner hoeveelheden. Echter werkt men daar niet met zulk een sterke en langdurige gasstroom. Bovendien, en dat is hier wel de hoofdoorzaak, wordt op of in het poeder een hoeveelheid lucht vastgehouden, die zeer langzaam vrijkomt, of wel het koolzuur verdringt gassen uit het „explosieve rhodium", die in zijn samenstelling een rol spelen. Daar de hoeveelheid daarvan niet zeer groot is, heb ik mij bij de volgende analyses er niet om bekommerd.

Het explosieve materiaal, dat voor deze proeven diende, heb ik in grotere hoeveelheden bereid, om op deze wijze in staat te zijn duplikaatanalyses te maken. Bij deze bereiding in het groot deden zich verschillende biezonderheden voor, die ik vroeger, met kleine hoeveelheden werkend, niet had opgemerkt.

Ik had 15 gr. rhodium met ± 400 gr. zink gesmolten en de kleingemaakte regulus met verdund zoutzuur tot „explosief rhodium" omgezet. Bij het droogzuigen van het preparaat op een BÜCHNER-trechter, sloeg de waterdamp eraf, alsof de massa warm werd. Dit bleek inderdaad het geval te zijn. De temperatuur stijgt in de bovenlaag tot ongeveer 50°. Het preparaat werd nu als gewoonlik ruim een uur gedroogd in de stoof bij 80°. Het poeder viel

toen los uit elkaar en werd, na bekoeling, in een wijde porseleinen schaal gemengd en weer in dezelfde stoof gezet, met de bedoeling, de laatste hoeveelheden water, die blijkbaar vrij hardnekkig vastgehouden worden, te verwijderen.

Spoedig verraadde een doffe slag, dat de metaalmassa bij het opnieuw opwarmen ontploft was. Het dooreenmengen en daarna snel opwarmen tot een temperatuur van 80°, die het poeder, zowel droog als nat, herhaaldelik zonder schade had verdragen, bracht het dus tot explosie.

Een nieuwe hoeveelheid explosief materiaal werd nu bereid, maar om een katastrofe als de vorige te vermijden, werd het slechts eenmaal in de droogstoof naast P_2O_5 gedurende ruim een uur verhit en daarna in een vakuumexsikkator boven P_2O_5 gedroogd.

De gewichtsafname door het drogen werd nagegaan. Ik bemerkte daarbij, dat het gewicht de eerste dagen snel afnam, maar op de balans had een vrij sterke toename plaats. Aan vocht kon ik dit moeilik toeschrijven. De balans was alleen voor deze wegingen in gebruik en werd door ongebluste kalk gedroogd.

De volgende tabel geeft een overzicht van de gewichtsveranderingen van ± 21 gr. explosief materiaal, dat in de exsikkator was gezet op 28 April des morgens.

Datum.	Uur.	Gewicht van het „expl. rhodium" in grammen.	
30 April	2½ u. n.m.	21.2800	
	5¼ „ „	21.2458	
1 Mei	10 „ v.m.	21.1370	
	11 „ „	21.1140	
2 „	11 „ „	21.0480	
	5 „ n.m.	21.0460	
3 „	2 „ „	21.0470	
4 „	10 „ v.m.	21.0370	snel gewogen
	10.5m „ „	21.0470	

Bij de laatste twee wegingen bleef het rhodium op de balans; het absorbeert dus blijkbaar gassen uit de droge

lucht. De gewichts-afname in de exsikkator is evenwel geheel tot stilstand gekomen. Ik ben daarom begonnen met de analyses.

Het vullen en wegen van het schuitje S geschiedde zo vlug mogelik en duurde bijna altijd minder dan 1 minuut. De gewichtstoename in de volgende minuut bedroeg voor 3 gr. materiaal van 10 tot 30 mgr. De gewogen hoeveelheden kunnen dus 1 % fout zijn. Ik heb deze fout niet trachten te korrigeren; de gewichtstoenamen zijn daarvoor te onregelmatig. Bovendien zijn de fouten in de metingen van de kleine hoeveelheden gas, die ontwikkeld worden, van dezelfde orde.

De resultaten zijn in onderstaande tabel samengevoegd.

Numm. der proef.	Hoeveelh. „explosief rhodium" in gramm.	Uitgedreven waterstof in cc. gereduceerd op 0° en 760 mm.		Uitgedreven overige gassen in cc., gereduceerd op 0° en 760 mm.	
		Totaal.	Per gr. Rh.	Totaal.	Per gr. Rh.
1	2.6793	2.4	0.9	0.2	0.06
2	3.1354	2.6	0.9	1.0	0.3

De gassen bevatten geen zuurstof. Dat behoeft wel niet te verwonderen, omdat zuurstof naast ontploffend, dus heet rhodium en waterstof wel niet bestaanbaar zal zijn. Er was evenwel in de lucht vermoedelik zuurstof opgenomen. Deze moet dus op een andere wijze vastgelegd zijn en het is waarschijnlik, dat dit in de vorm van water is geschied, altans voor een gedeelte. Was deze onderstelling juist, dan kon hierdoor tevens licht worden verspreid over de explosie van het rhodium. De warmteontwikkeling, die bij de watervorming optreedt, helpt mede om het materiaal te verhitten, ja, zelfs is het denkbaar, dat alleen hierdoor het gehele verschijnsel te verklaren is. Ik heb daarom bij een paar volgende proeven in de toestel de buizen U_{III} en U_{IV} ingeschakeld, gevuld met glaskralen, die met zwavelzuur waren bevochtigd. Deze buizen werden voor de proef gewogen en na de proef, nadat eerst het

koolzuur, dat zij bevatten, door droge lucht was vervangen, werd de weging herhaald.

Om zo zeker mogelik te zijn, dat het water, dat ik bij de analyses zou vinden, niet vooraf reeds als zodanig aanwezig was, maar dat het zich werkelik bij de proef eerst vormde, heb ik het op de gewone wijze gedroogde „explosieve rhodium" nog een volle maand in een vakuumexsikkator boven P_2O_5 bewaard. Het poeder was in een zeer dunne laag uitgespreid, zodat men wel mag aannemen, dat evenwicht was ingetreden. Een kontrole hierop was, zonder een vrij gekompliceerde toestel, van weinig waarde, omdat de gewichtstoename door zuurstofabsorptie het verschijnsel zou bedekken. Verder blijft altijd nog een mogelikheid, dat het water door het rhodium zo hardnekkig wordt vastgehouden, dat het zelfs in vakuo door het meest energieke droogmiddel niet wordt weggenomen.

Met dit materiaal werden een paar analyses uitgevoerd, waarvan de onderstaande tabel de uitkomsten geeft.

De toename gedurende het wegen was in de eerste minuut ± 4 mgr. De gehele duur van het wegen van het schuitje en van het inbrengen in de explosiebuis bedroeg ongeveer $2\frac{1}{2}$ minuut.

Numm. van de proef.	Hoeveelh. „explosief rhodium." in gramm.	Uitgedreven waterstof in cc.		Uitgedreven stikstof in cc.		Uitgedreven water in mgr.	
		Totaal	Per gr.	Totaal	Per gr.	Totaal	Per gr.
3	3.1613	2.0	0 6	0.8	0.3	48.8	15.4
4	2.7186	4.4	1.6	1.0	0.4	57.6	21.2
5	2.6598	2.6	1.0	1.6	0.6	75.0	28.2

De analyses 3 en 4 zijn van dezelfde bereiding; No. 5 is later en met een ander doel gedaan, doch volledigheidshalve hierbij gevoegd. Rekent men, dat er 21.2 mgr. water ontstaan per gr. explosief materiaal, dan zou de vorming daarvan (uit gasvormige waterstof en zuurstof)

geven 80.5 gramkalorieën, welke voldoende zijn om het rhodium en de gevormde waterdamp op 1070° te verhitten. Hierbij is aangenomen, dat de formule van REGNAULT voor de verdampingswarmte zover mag worden geëxtrapoleerd. In ieder geval is hieruit wel duidelik, dat de verbindingswarmte van het water voldoende is, om het gloeiverschijnsel en de explosie te verklaren. Of dit de juiste verklaring is, heb ik door kalorimeterproeven verder trachten na te gaan. Deze moesten een antwoord geven op de vraag: is het warmte-effekt bij de explosie geheel te verklaren uit de verbinding van waterstof en zuurstof, of heeft daarnaast nog een andere belangrijke warmteontwikkeling plaats?

ZESDE HOOFDSTUK.

Kalorimeterproeven.

Alvorens over te gaan tot de oplossing van de vraag in het vorige hoofdstuk gesteld, is het nodig na te gaan, in hoeverre de kalorimeterproeven uitsluitsel kunnen geven, welke overeenstemming tussen berekende en gevonden waarde ik mag verwachten.

Ik wil nl. uit de hoeveelheid water, die bij de explosie vrijkomt, berekenen het aantal kalorieën, dat door „explosief rhodium" bij zijne ontploffing wordt ontwikkeld.

Om dit te kunnen doen, moet ik echter de volgende onderstellingen maken:

1e. In het explosieve materiaal bevindt zich geen water als zodanig, dat door langdurig drogen boven P_2O_5 niet wordt weggenomen.

2e. De waterstofokklusie in „explosief rhodium" geschiedt zonder merkbaar warmte-effekt.

3e. De zuurstofokklusie eveneens.

4e. Het zink en het rhodium oxyderen zich niet bij de explosie.

Eventueel moet ik korrekties aanbrengen voor de fouten, die hierdoor ontstaan.

Elk dezer onderstellingen kan met zekerheid bevestigd noch ontkend worden.

Zoekt men analogie bij het platina-zwart, dan vindt men uit de proeven van Mond, Ramsay en Shields [1]), dat het uitdrijven van water uit platina-zwart eerst bij hogere temperatuur plaats heeft.

---

[1]) Z. f. physikal. Chem. **25**, 665 (1898).

Evenwel is hier ook de verklaring mogelik, dat het zich eerst gedurende de verhitting uit ingesloten waterstof en zuurstof heeft gevormd.

De 2e en 3e onderstelling zijn vrij zeker onjuist. In de bovengenoemde publikatie over platina-zwart werd de warmteontwikkeling bij waterstof-absorptie op 6570 per gr. waterstof en hoogstens 1000 gramkalorieën per gr. zuurstof bepaald.

Wat de laatste suppositie betreft, schijnt het somtijds wel, alsof de massa geoxydeerd is, tenminste als men de kleur als kriterium neemt.

Experimenteel zou alleen de warmteontwikkeling der waterstofopname enigszins nauwkeurig zijn te meten.

Ten slotte maakte de zuurstofabsorptie in de lucht, dat ik niet zeker was, dat het geëxplodeerde materiaal dezelfde samenstelling had als het geanalyseerde.

Voor de kalorimeterproeven heb ik aanvankelik het apparaat gebruikt, dat vroeger gediend had voor de bepaling der explosiewarmte van explosief antimonium [1]).

De wijze van werken was geheel gelijk aan die, welke daar werd gevolgd.

Het „explosieve rhodium" was gemaakt uit een 3 % zinkregulus door behandeling, eerst met verdund, later met sterk zoutzuur, afzuigen, uitwassen en drogen op 65° gedurende 2½ uur.

De eerste proef gaf het volgende resultaat:

Nummer der proef.	Gewicht „expl. Rh." in gr.	Waterwaarde kalorimetervat + inhoud.	Begintemperatuur.	Eindtemperatuur.	Δ t.	Warmteontwikkeling per gr. in gr. kalor.
6	5.5562	416.46	13.730	14.439	0.709	53.1

Bij de explosie was evenwel de buis, die vroeger zijn soliditeit in een reeks bepalingen van de explosiewarmte van het antimoon had bewezen, geheel stukgeslagen.

Bij een volgende proef werd daarom een wijder en steviger buis genomen. Hierbij werden de resultaten:

7	5.5434	411.52	13.560	14.463	0.903	67.0

[1]) Ernst Cohen en Strengers, Z. f. physikal. Chem. 52, 191 (1905).

Ditmaal was de buis niet gebroken, maar de kurk, die stevig met een platina-ligatuur vast zat, was losgeschoten, zodat het rhodium gedeeltelik in het water van het kalorimetervat zweefde. De kans bestond dus, dat bij de explosie een gedeelte van de hete gassen uit de kalorimeter waren ontsnapt en dat het kaloriese cijfer te laag zou zijn.

Een nieuw preparaat, geheel op dezelfde wijze gemaakt, gaf in een proef, waarbij de kurk vast bleef zitten en alleen op het ogenblik van de explosie een weinig poeder uit de kapillairen stoof, 77.0 gramkalorieën.

Daar het alle schijn had, dat de lagere waarden der eerste proeven alleen daaraan waren te wijten, dat er bij de heftige ontploffing gassen ontsnapt waren, werden nu alle openingen zorgvuldig gesloten.

De beide kapillairen werden stevig dichtgelakt en de gummistop vastgehouden door een koperen dekseltje, dat vastgeschroefd was op een ring, met zegellak vastgekit op de bovenkant van de buis.

Deze maatregelen bleken al te doeltreffend. De toestel was zo goed gesloten, dat de gassen, die bij de explosie van 4 gr. materiaal vrijkwamen, de glazen buis als een bom uit elkaar deden vliegen. Fig. 7 geeft een denkbeeld van het effekt van de ontploffing op het platina-kalorimetervat. Men kan zich voorstellen, welk een uitwerking een „Pfund" „explosief rhodium," waarmede BUNSEN experimenteerde, moet gehad hebben (zie p. 1.) en het is geen wonder, dat de bekende vuurvastheid van zijn vingers hem weinig baatte.

Ik heb toen met minder materiaal, nl. 2½ gr., een proef trachten te doen, doch met dezelfde fatale afloop. Als kalorimetervat diende hierbij een bus van dun roodkoper, zg. latoenkoper, die met deksel 40 gr. woog. Met een weinig omzichtigheid bleek hiermede zeer goed te werken, terwijl reparatie of vervanging weinig kostbaar waren.

Nadat voldoende was gebleken, dat met glas geen resultaten waren te verkrijgen, heb ik voor de ontploffing een soort bom laten maken van vloeijzer. De bom B, fig. 6,

was gesloten met een gummistop G, die door een schroefdeksel E op zijn plaats werd gehouden. Deze deksel had in het midden een groot, rond gat, waardoor de kapillairen C_1 en C_2 gaan. Om deze kapillairen zijn koperen hulzen W_1 en W_2 gekit, die voorzien zijn van schroefdraad. De hulzen worden geschroefd in een koperen plaat, die tussen G en de schroefdeksel E is ingelegd. Door deze inrichting werd aan de gummistop de nodige steun gegeven tegen uitbuigen naar buiten; tevens konden de kapillairen niet door de druk uit de stop worden gedreven, terwijl toch de mogelikheid bewaard bleef ze hoger of lager te stellen. In de kapillairen zijn platinadraden ingesmolten, welke dienen om een elektriese vonk te laten overspringen op het poeder. Daartoe is de ene kapillair zo diep mogelik naar beneden geschroefd om kontakt te maken met de bodem van de bom en dus met het poeder; de andere wordt zo gesteld, dat het einde ongeveer 2 mm. erboven eindigt. De gehele bom met deksel was in- en uitwendig zwaar verguld. Zijn gewicht bedroeg 194 gr.

De uitvoering der proeven was dezelfde als vroeger.

De uitkomsten waren:

Nummer der proef.	Gewicht „expl. Rh." in gr.	Waterwaarde kalorimetervat + inhoud	Begintemperatuur.	Eindtemperatuur.	Δ t.	Warmteontwikkeling per gr. in gr. kalorieën.
8	2.0520	422.02	15.337	15.712	0.448	99.5
9	3.1220	490.86	15.942	16.566	0.624	98.1
10	4.0194	489.01	15.649	16.375	0.726	85.8
11	4.1692	488.00	14.914	156.75	0.761	89.0

Proef 8 en 9 hebben betrekking op hetzelfde preparaat, dat voor de laatste proeven in de glazen buizen gebruikt was. Proef 10 en 11 zijn uitgevoerd met een nieuw preparaat, dat, nadat het 4 uren met lucht in aanraking was geweest, zorgvuldig boven P_2O_5 was gedroogd.

De analyse van dit materiaal in het op p. 78 be-

schreven toestel gaf, dat 2.6598 gr. „explosief rhodium" bij ontploffing leverde 75.0 mgr. water, 2.6 cc. waterstof en 1.6 cc. stikstof, berekend op 0° en 760 mm. druk.

Deze hoeveelheid water, 28.2 mgr. per gr. rhodium, zou bij zijn vorming gegeven hebben $0{,}0282 \times \frac{68.36}{18}$ gramkalorieën = 107,1 gramkalorieën.

Dit getal is merkbaar groter dan het gevondene nl. 85.8 resp. 89.0.

De reden hiervan kan liggen in het niet vervuld zijn van een van de vier op p. 85 gemaakte onderstellingen. Doordat de berekende waarde hoger is dan de gevondene, zijn evenwel het bestaan van een allotropie of een oxydatie van het zink uitgesloten. In deze gevallen immers, zou er, behalve door de watervorming, ook nog door deze processen warmte moeten worden ontwikkeld en zou het berekende warmte-effekt van 107 gramkalorieën nog met dit bedrag moeten worden verhoogd.

Dit zou alleen juist kunnen zijn, indien daarnaast een faktor in tegengestelde richting werkt. Dit geval zou ontstaan, zo het losmaken van waterstof of zuurstof uit rhodium een meetbare hoeveelheid warmte absorbeerde, of wanneer reeds water als zodanig in het goed gedroogde „explosieve rhodium" aanwezig ware.

Over de oploswarmte der gassen gaf ik hierboven reeds enige getallen, welke op platina betrekking hebben. Rekent men, dat deze ook bij het rhodium gelden, dan zou het berekende warmte-effekt voor de losmaking van de 3.4 mgr. waterstof met 22,5, voor die van de 24.8 mgr. zuurstof met 24.8 gramkalorieën moeten worden verminderd.

Neemt men voor de waterstof het getal, dat door FAVRE [1]) bij palladium gevonden is, nl. 4600 gramkalorieën per gr., dan zou de waarde 15.6 gramkalorieën worden.

Voor elk mgr. water, dat reeds als zodanig in het rhodium aanwezig was vóór de explosie, moeten van de berekende waarde 3.8 gramkalorieën worden afgetrokken.

Hoewel het misschien mogelik zou zijn geweest, door

[1]) C. R. 78, 1263 (1874).

proeven, analoog aan die van MOND, RAMSAY en SHIELDS deze korrekties nauwkeuriger aan te brengen, zijn zij toch te groot, om aan een uitbreiding der proeven in deze richting veel tijd te besteden. Blijkbaar is de warmte, die door een eventuele allotrope omzetting vrijkomt, niet zo groot, dat men, ondanks de onzekerheden van de berekening, tot het bestaan van een allotropie mag besluiten, terwijl evenmin tot het niet bestaan ervan mag worden gekonkludeerd.

ZEVENDE HOOFDSTUK.

Onderzoek naar de invloed van de lucht op de vorming van „explosief rhodium."

Als experimentum crucis voor de onderstelling, dat de explosie van het rhodium plaats heeft door de daarin geokkludeerde waterstof en zuurstof, heb ik nagegaan, of nog explosiviteit optrad, wanneer het uittrekken met zuur en het drogen van het gevormde poeder onder luchtafsluiting geschiedde. Hierdoor zou de zuurstof en daardoor de mogelikheid van explosie zijn uitgesloten.

De tweede weg, die ik had kunnen inslaan, nl. uitsluiting van waterstof, was zonder gebruik van sterker werkende chemiese agentia niet mogelik.

Het zou natuurlik het beste geweest zijn, als ik in vakuo had kunnen werken. De verschillende bewerkingen, die voor het verkrijgen van het explosieve materiaal nodig zijn: oplossen van de regulus, affiltreren, uitwassen en drogen, laten zich echter in vakuo tamelik lastig uitvoeren. Bovendien is de kans op lekken, dus mislukking van de proef, vrij groot. Ik besloot daarom liever in een inert gas te werken. Koolzuur, dat wegens zijn gemakkelike bereiding het eerst in aanmerking komt, werd verworpen, omdat in de boven aangehaalde verhandeling van MOND RAMSAY en SHIELDS [1]) was gebleken, dat koolzuur in het platina-zwart evenveel waterstof en zuurstof kan vervangen. Het bestaan van een stoechiometriese betrekking sluit uit, dat het gas inert zou zijn.

Om dezelfde reden werd ook waterstof niet gebruikt.

Stikstof daarentegen voldoet aan alle billike eisen.

[1]) Z. f. physikal. Chem. **23**, 665 (1898).

De bereiding alleen is iets minder eenvoudig, vooral omdat de snelheid, waarmede het gas ontwikkeld wordt, minder eenvoudig en snel is te regelen, dan zulks bij de andere gassen het geval is. Het toestel, afgebeeld in fig. 9, brengt dat bezwaar tot een minimum terug en geeft tevens gelegenheid om met het rhodium alle nodige bewerkingen te kunnen uitvoeren.

De kolf E, die op een waterbad met konstant niveau kan worden verwarmd, bevat het mengsel van $Na\,NO_2$, $(N\,H_4)_2\,S\,O_4$ en K_2CrO_4, waaruit door zachte verwarming de stikstof wordt ontwikkeld.

De zuiverheid van het gas en de snelheid, waarmede het wordt ontwikkeld, hangen zeer sterk af van de samenstelling van dit mengsel.

100 gr. $(N.\,H_4)_2\,S\,O_4$, 100 gr. $Na\,NO_2$ en 50 gr. $K_2Cr\,O_4$, ieder opgelost in 250 cc. heet water en door de scheitrechter in de kolf gelaten, gaven een vlugge gasstroom, waarin als voornaamste verontreiniging een weinig $N\,H_3$ voorkwam.

Toevoeging van minder chromaat maakt de reaktie in het begin explosief.

Het ontwikkelde gas passeerde de koeler om van de waterdamp voor het grootste deel te worden ontdaan. In U werd het door verdund zwavelzuur van ammoniak bevrijd; stukken tegel, die in de U-buis lagen, zorgden voor voldoende aanraking van gas en wasvloeistof.

Vervolgens kwam het bij T, waar het, of naar de gashouder G, die als buffer werkte, of naar de verdere toestellen H_2 enz. kon worden geleid. Werd, door een of andere oorzaak, het verbruik van gas achter H_2 sterk verminderd, dan werd het gas in G opgezameld, om, wanneer het verbruik niet door de gasontwikkeling gedekt, werd, het tekort aan te vullen. De druk, die groter moest zijn, dan in verband met de hoogte van de gashouder was te verkrijgen, werd op de vereiste grootte gebracht, door in de opening, waar het water invloeit, een buis met slang te bevestigen, die met een hoger staande fles N_2 is verbonden; door een tweede fles N_1 wordt het water in de

eerste op konstant niveau gehouden, op de wijze, zoals in de tekening is aangeduid. Door deze inrichting behoefde de zorg voor dit deel van de toestel zich slechts te bepalen tot het nagaan van de vloeistofstand in G. Daar deze slechts langzaam veranderde, kon door meer of minder sterke verwarming van het waterbad gemakkelik voor een regelmatige gastoevoer worden gezorgd.

Het gas, dat door de gummislang met klemkraan H_2 werd afgeleverd, werd in de spiraalwasflessen F_1 F_2 F_3 F_4 met bijtende kali en sterk zwavelzuur gewassen en gedroogd en eindelik door een buis R geleid ; deze was gevuld met een voor de helft geoxydeerde en voor de helft blanke kopergaasrol, die in een gasoven sterk werd verhit. Mogelik aanwezige zuurstof en stikstofoxyden werden hier vastgelegd. De vier buizen U, gevuld met puimsteen, die met zwavelzuur was bevochtigd, dienden voor het drogen. De apparaten waren aan elkaar verbonden met gummislangen, die wegens de hoge druk, waaraan zij moesten weerstand bieden, met koperdraadligaturen waren vastgebonden.

Na de U-buizen passeerde het gas de veiligheidskolf L en kwam in N, waarin de regulus, nadat alle lucht was verdreven, in uitgekookt, verdund zoutzuur, dat door de scheitrechter S toevloeide, werd opgelost.

Door omkeren van N werd de vloeistof in het filterbuisje V overgebracht en afgefiltreerd door een asbestkussen A, dat op een doorboorde porseleinen plaat steunde. De vlokjes „explosief rhodium", werden, voorzover ze niet door voorzichtig werken waren achtergehouden, in N op het filter verzameld. Dan werd nieuw zuur toegelaten en dezelfde bewerking zolang herhaald, tot de gehele regulus was opgelost. Door de scheitrechter S werd dan uitgekookt, lauw water toegelaten en hiermede het rhodiumpoeder uitgewassen, totdat de vloeistoffen, die door A naar buiten traden, niet meer zuur reageerden. Nu eerst werd al het rhodium op het filter gebracht.

Het drogen geschiedde door om de buis V een kompositiespiraal te leggen, waardoor stoom werd geblazen ; de kolf N stond in een bekerglas met water, dat door dezelfde

stoom werd verhit, zoals het bovenste deel van de tekening aangeeft.

Na 2 tot 4 uren was onder een voortdurende stikstofstroom, het asbestkussen en het rhodium, dat er op lag, geheel droog, zodat dit laatste, door zacht tikken, op de wand van de buis V kon worden gebracht.

Door verwarmen van die wand werd gekonstateerd, of het rhodium nog explosief was.

Voor de proef werd gebruikt de helft van een regulus, verkregen uit 1 gr. Rh. en 40 gr. Zn. De tweede helft werd met dezelfde chemikaliën en geheel parallel met de eigenlike proef, doch in de lucht behandeld.

De laatste hoeveelheid gaf, zoals te verwachten was, „explosief rhodium"; de eerste, onder uitsluiting van zuurstof gemaakt, was niet explosief. Zelfs als de verhitting werd voortgezet, totdat het glas gloeide, trad geen explosie in.

(Het onder luchtafsluiting gemaakte preparaat zal ik, gemakshalve, preparaat A noemen).

Hieruit volgt, dat de tegenwoordigheid van zuurstof (juister is misschien lucht, doch de zuurstof is het enige bestanddeel, dat in aanmerking komt) nodig is voor het tot stand komen van de explosiviteit.

Toen na afkoeling van het rhodiumpoeder tot kamertemperatuur de stop van de buis werd afgenomen, begon het rhodium als tondel te gloeien en sloeg er op de wand van de buis water neer.

De volgende proef toont aan, dat men aan het onder luchtafsluiting gemaakte rhodium slechts lucht heeft toe te voeren, om het „explosief" te maken. Daartoe moest een zelfde preparaat, dat eerst zonder zuurstof bereid, *niet explosief* was, door zuurstofopname *„explosief"* worden gemaakt.

De vorige proef had geleerd, dat zuurstof het droge preparaat direkt verbrandde. Daarom werd een nieuwe hoeveelheid materiaal onder luchtafsluiting gemaakt.

Een klein gedeelte van het poeder werd door tikken van de rest gescheiden en vervolgens verhit, om te konstateren, dat het niet explosief was. Daarna werd door S weer

water toegelaten, waardoor de gehele buis en het rhodium weer nat werden en nu eerst werd de kurk losgenomen en het natte poeder onder verhitten met een stoomspiraal en doorzuigen van droge lucht gedroogd. *Het aldus verkregen rhodium was nu wel explosief* (preparaat B). Wèl was de explosiviteit van B iets minder groot, dan die van het op de gewone wijze bereide preparaat. De ongunstige omstandigheden, dat de massa eerst geheel gedroogd, dus aan elkaar gebakken is en verder, dat een deel verhit is geweest op vrij hoge temperatuur, geven daarvoor een zeer afdoende verklaring.

Bij herhaling van de proef bleek, dat het resultaat niet toevallig was.

Het staat dus vast, dat alle bewerkingen, die met het explosieve metaal B zijn gedaan, geen beletsel zijn voor het optreden van de explosiviteit. Deze bewerkingen zijn dezelfde als die, welke het niet-explosieve rhodium (A) had ondergaan, vermeerderd met het doorzuigen van lucht. Het niet explosief zijn hiervan kan dus alleen worden toegeschreven aan de afwezigheid van zuurstof.

De opvatting, dat de explosie alleen toe te schrijven zou zijn aan een allotrope omzetting, is daarmede verworpen en de eenvoudigste verklaring zou zijn, dat uitsluitend de verbinding van te voren geokkludeerde [1]) waterstof en zuurstof de explosie bewerkt. Evenwel kan ik niet ontkennen, dat de mogelikheid van het bestaan van een allotropie naast de waterstof-zuurstof-absorptie door deze proeven niet geheel is weggenomen, al is de waarschijnlikheid vrij gering.

De proeven, door mijzelf of door anderen vóór mij gedaan, zijn met een enkele uitzondering, waarop ik nog terugkom, in overeenstemming met de konklusies, die ik uit mijn verklaring kan trekken.

Gaan we daartoe op de rij af na, wat er bekend is, dan

[1]) Hier en verder wil ik met het woord *geokkludeerd* alleen zeggen, dat het metaal de waterstof en de zuurstof bevat. In een gesprek met prof. G. BREDIG deelde deze mij mede, dat volgens zijn mening de zuurstof als wellicht peroxyd zou aanwezig zijn. Inderdaad wordt door explosief rhodium uit aangezuurde joodkalium-oplossing jodium vrijgemaakt.

zien wij, dat het ongeluk, dat aan BUNSEN bijna zijn laatste oog kostte, (zie p. 1) daardoor geschiedde, dat de bovenste zuurstofrijke rhodiumlaag plotseling in aanraking kwam met een onderliggende laag, waar dus het waterstofrijke rhodium begon te gloeien en zo de rest deed ontploffen. Een langer liggen van de massa, waardoor de waterstof gedeeltelik en langzaam weggeoxydeerd was, langzamer roeren of beter afkoeling, zijn oorzaak geweest, dat hetzelfde experiment op andere tijden zo geheel andere uitkomsten gaf, gelijk BUNSEN zelf zegt.

Hetzelfde geldt voor het door BUNSEN waargenomen verschijnsel, dat het afgekoelde, geëxplodeerde materiaal de ontploffing van het explosieve bewerkt bij aanraking. Deze proef is mij echter, na afkoeling van het geëxplodeerde poeder tot kamertemperatuur en bij hoeveelheden, als waarmede ik werkte, nooit mogen gelukken, hoewel ik het talrijke malen heb beproefd, wel een bewijs, dat toevallige omstandigheden hier een grote rol spelen.

Dat aan BUNSEN en DEBRAY de gasontwikkeling kon ontgaan (zie p. 5 en 6) is niet zo vreemd, als men bedenkt, dat deze pas goed zichtbaar wordt bij het ontploffen van hoeveelheden, die in een glazen toestel bijna niet meer zonder gevaar kunnen worden behandeld. De vorming van het water is ook in het vakuum moeilik te zien, al is ook BUNSENS uitdrukkelike verklaring hieromtrent slecht met de feiten te rijmen.

Bij mijn eigen proeven kan men onderscheiden die, waarbij ik met het explosieve materiaal en die, waarbij ik met de zinkreguli werkte.

De verschillende faktoren, waarvan op p. 58 de invloed is onderzocht, zullen misschien wel enige invloed doen gelden op de oppervlakte van het „explosieve rhodium", maar zolang in de reguli geen andere stoffen optreden, en dat is door de weinige verandering, die men de koncentratie kan doen ondergaan, uitgesloten, zal er geen essentieel verschil te verwachten zijn, juist zoals de proef het heeft doen zien.

Bij de verhittingsproeven (zie p. 68) had ik bij het eind van de verhitting dezelfde zink-rhodium-reguli als bij

het begin. Bij uittrekken met zuur moet ik dus bij alle hetzelfde „explosieve rhodium" krijgen.

Bij de verhitting van het „explosieve rhodium" zelf was het meest opvallend het feit, dat eenzelfde monster bij dezelfde temperatuur nu eens niet, dan weer wèl ontplofte. Blijkbaar wordt bij voorzichtig verwarmen de waterstof, die zich aan het oppervlak bevindt, langzaam weggeoxydeerd, terwijl bij snel verhitten de warmte, die door de watervorming vrij komt, niet snel genoeg wordt afgevoerd en zo tot een ontploffing leidt.

Evenals bij het verschil in explosiviteit tussen twee geheel parallel behandelde hoeveelheden komt ook hier de schijnbare wispelturigheid der oppervlaktewerkingen aan het licht.

De gewichtstoename op de balans (p. 81) is een voortzetting van wat vermoedelik in vochtige toestand is gebeurd. De vraag doet zich voor, waarom nog steeds zulk een sterke gewichtstoename plaats heeft, terwijl de stof reeds zolang in de droogstoof gelegenheid heeft gehad zich met zuurstof te verzadigen. De faktoren zijn daar echter zeer ongunstig: het poeder mag niet geroerd worden, dus de oppervlakte blijft steeds dezelfde, de gasruimte in de stoof is vrij klein en snelle diffusie niet gemakkelik, de temperatuur is hoog, dus de opname van zuurstof vermoedelik geringer.

Minder gemakkelik is het antwoord te geven op de volgende vragen:

1. waarom heeft de waterstof-zuurstof-absorptie alleen plaats bij rhodium, dat op deze manier is bereid?
2. waarom wordt bij „explosief rhodium" van verschillende bereidingen steeds zulk een betrekkelik grote overeenstemming gevonden in de hoeveelheden water en gas?
3. waarom lost het „explosieve rhodium" zo gemakkelik op in koningswater, reageert het in het algemeen gemakkelik, terwijl het geëxplodeerde rhodium zo uiterst moeilik in reaktie is te brengen? (zie p. 6, 14.)

Op de eerste vraag kan ik alleen antwoorden, dat men

hier met een oppervlaktewerking te maken heeft, wat slechts weinig verschilt van: „ik weet het niet."

Wat de tweede vraag betreft, moet ik opmerken, dat de verschillen op het totale bedrag wel klein zijn, doch relatief, ten opzichte van de totale hoeveelheid water, is het verschil vrij groot, nl. 0.5 % op 2.8 %.

Toch is de overeenstemming nog treffend genoeg. Waarschijnlik moet men deze toeschrijven aan de grote overeenkomst van de rhodiumdeeltjes, zelfs bij schijnbaar geheel verschillende bereidingen. In het zink-alliage komen zij steeds in dezelfde mengkristallen voor. Deze worden door het zuur, welke ook zijn koncentratie en duur van inwerking zijn mogen, alleen blootgelegd en met waterstof verzadigd; slechts voor een betrekkelik gering bedrag worden ze zelf aangetast. Eindelik wordt door het doorzuigen van lucht en drogen wel enig verschil teweeggebracht, maar blijkbaar is de gehele tijd hiervoor nodig, lang genoeg, om bij de verschillende monsters reeds vrij dicht bij een schijnbaar evenwicht te komen.

Men beschouwe deze overwegingen echter meer als toelichting dan als verklaring.

Er blijft dus de derde vraag: waarom reageert het „explosieve rhodium" zoveel gemakkeliker dan het geëxplodeerde.

Oorspronkelik heb ik gemeend, dat alleen door het aannemen van een allotropie voor dit verschijnsel een verklaring was te vinden. Bij nadere beschouwing blijkt evenwel, dat ook een verschil in verdelingstoestand hetzelfde gevolg kan hebben.

Zo lost bv. rood kwikoxyd niet, geel kwikoxyd wèl op in oxaalzuur van 10 %. De onderzoekingen van Koster en Stork [1]) hebben echter bewezen, dat men hier te doen heeft met een reaktie, die alleen wegens de minder fijne verdeling bij het rode oxyd veel minder snel verliep dan bij het gele. Zij bevestigden daardoor Ostwalds [2]) uitspraak, dat er hier van isomerie geen sprake is.

[1]) Receuil, **20**, 391 (1901).

[2]) Z. f. physikal. Chem. **34**, 495 (1900).

Een groot verschil in reaktiesnelheid *behoeft* dus niet steeds als bewijs te worden aangemerkt van het bestaan van een isomerie, vooral wanneer er reden is om te vermoeden, dat de oppervlakte of de korrelgrootte der deeltjes van beide „modifikaties" verschillend is.

Ik besloot daarom de inwerking van koningswater, zowel op het explosieve als op het geëxplodeerde materiaal, aan een nader onderzoek te onderwerpen.

Daartoe werd op de gewone wijze ± 5 gr. „explosief rhodium" bereid.

Omdat ik vroeger meende opgemerkt te hebben, dat de volgorde, waarin men zoutzuur en salpeterzuur bij elkaar voegt, in overeenstemming met de mededeling van Descostils en Döbereiner (zie p. 3 en 4) niet onverschillig is, ging ik eerst bij kleine hoeveelheden van het „explosieve rhodium" na, of ik vroeger juist gezien had.

Hierbij bleek, dat, indien men eerst salpeterzuur op het rhodiumpoeder goot en daarna zoutzuur, prakties niets ervan oploste, zelfs bij kookhitte; ging men echter omgekeerd te werk en bracht men salpeterzuur (liefst druppelsgewijze) bij het rhodiumpoeder, dat in sterk zoutzuur zweefde, dan had de oplossing van het grootste deel (een weinig blijft bijna altijd achter) onder heftig opkoken plaats, vooral wanneer reeds te voren het explosieve poeder enige minuten met het zoutzuur gekookt was geworden.

Om zeker te zijn, dat niet de verhouding van de hoeveelheden zuur de oorzaak van dit verschillend gedrag was, heb ik de proef herhaald met gemeten hoeveelheden van beide zuren (in beide gevallen 10 cc. HCl tegen 1 cc. HNO_3) met hetzelfde resultaat.

Worden de beide zuren van te voren gemengd, dan lost er een weinig rhodium op; de hoeveelheid schijnt minder te zijn naarmate er meer salpeterzuur in het koningswater aanwezig is.

Dezelfde proeven heb ik vervolgens uitgevoerd met geëxplodeerd rhodium, dat ik uit het explosieve had verkregen door een kleine hoeveelheid hiervan in een reageerbuisje te verhitten.

De resultaten waren geheel gelijk aan die bij het „explosieve rhodium."

Toevoeging eerst van salpeterzuur, dan van zoutzuur, maakte het geëxplodeerde materiaal (prakties) onoplosbaar, terwijl de inwerking eerst van zoutzuur, vervolgens van salpeterzuur, de massa bijna geheel deed oplossen [1]), evenals zulks bij het „explosieve rhodium" het geval was.

Het van te voren gemengde koningswater had weer een uitwerking, liggende tussen deze beide uitersten.

De bewering, dat „explosief rhodium" wèl, „geëxplodeerd" niet oplost in koningswater, is dus geheel onjuist.

Beide rhodiumsoorten gedragen zich in dit opzicht volkomen gelijk.

Hiermede is het laatste argument, dat nog voor een allotropie resp. isomerie zou kunnen worden aangehaald, vervallen.

Een nieuwe vraag doet zich nu echter voor:

Waarom wordt rhodium door salpeterzuur onoplosbaar gemaakt in koningswater?

Het ligt voor de hand, hier te denken aan een verschijnsel van passiviteit, vooral, wanneer men in aanmerking neemt, dat van ruthenium een passieve toestand bekend is. Deze wordt o.a. door salpeterzuur veroorzaakt [2]). Ik heb daarom nagegaan, of „explosief" resp. „geëxplodeerd rhodium" dat door salpeterzuur onoplosbaar was gemaakt, weer terug te brengen was in zijn oorspronkelik, oplosbare vorm, door het te „aktiveren."

Daartoe werden een hoeveelheid „explosief" en „geëxplodeerd rhodium" met salpeterzuur overgoten. Een deel van elk werd afgezogen, uitgewassen, in kokend zoutzuur gebracht en nu druppelsgewijze salpeterzuur toegevoegd. Hierbij loste van het rhodium prakties niets op. De rest

---

[1]) Volgens een mededeling van Dr. C. HOITSEMA is een dergelijk verschijnsel bij goud in de Munt reeds lang bekend. Men voegt daarom steeds eerst zoutzuur toe en vervolgens salpeterzuur. Goud, dat onoplosbaar is geworden, moet door omsmelten oplosbaar worden gemaakt.

[2]) Zie MUTHMANN en FRAUNBERGER, Sitzungsber. d. math.-phys. Klasse d. Kgl. Bayer. Akad. d. Wiss. **34**, 225 (1904).

van de beide onoplosbaar gemaakte rhodiumsoorten werd nu gedurende 24 uren in citroenzuur kathodies geaktiveerd. Werden de poeders daarna uitgewassen en op dezelfde wijze behandeld als vóór het aktiveren, dan losten ze wèl op [1]).

Hiermede is, zo ik meen, voldoende waarschijnlik gemaakt, dat passiviteit de oorzaak is van het eigenaardige gedrag, dat het rhodium tegenover koningswater vertoont.

---

[1]) Wellicht dat hetzelfde middel ook bij goud zou kunnen dienen, om het weder in koningswater oplosbaar te doen worden.

ACHTSTE HOOFDSTUK.

Proeven om te trachten „explosief rhodium" langs andere wegen te bereiden.

Met het doel een bevestiging te verkrijgen van de onderstelling, dat „explosief rhodium" zijn ontplofbaarheid alleen dankt aan de okklusie van waterstof en zuurstof, heb ik nagegaan:

1. of nog op andere wijze dan door smelten met zink en en uittrekken met zoutzuur „explosief rhodium" was te verkrijgen.

2. of ook direkt, uit fijn verdeeld rhodium, langs verschillende wegen verkregen, door verzadigen met waterstof en zuurstof, een explosief materiaal kon worden bereid.

Wel is waar is de kans om te slagen vrij gering, gegeven het feit, dat kleine afwijkingen bij de bereiding grote verschillen in het absorptievermogen kunnen geven, zoals bij platina genoegzaam bekend is.

A. *Proeven met rhodium-alliages van andere metalen dan zink en met andere zuren dan zoutzuur.*

Vooreerst heb ik hierbij de proeven van DEBRAY herhaald, waarbij uit de zink-alliages ook met andere zuren dan zoutzuur, „explosief" metaal kon worden verkregen. Daartoe werd een zink-rhodium-regulus, op de gewone wijze gemaakt, met verdund zwavelzuur, resp. verdund salpeterzuur behandeld. Bij het zwavelzuur kreeg ik beide keren een explosief residu. Bij salpeterzuur ontstond éénmaal een niet-, een tweede maal een wèl explosief metaal. Het laatste bleek stikstofoxyden te bevatten.

Van andere metalen dan zink waren alleen tin en lood

uitvoeriger onderzocht. Meer terloops vindt men ook van residuen van andere alliages vermeld, dat zij explosief zijn, waarbij moet worden opgemerkt, dat zij in de meeste gevallen met salpeterzuur werden behandeld. Hierbij treden dan komplikaties in, tengevolge van de ontwikkeling van stikstofoxyden. De tabel op p. 14 en 15 geeft daarvan een overzicht. Ik heb wegens de beperktheid van mijn materiaal deze proeven niet herhaald, daar ik mij liever met een eenvoudiger geval wilde bezighouden. Ik koos daarvoor het lood. Het scheen nl. mogelik, dat, indien wij hier met een analoog verschijnsel te doen hebben als bij het zink, de stikstofoxyden de rol van de zuurstof konden overnemen. Ook bij een bereiding buiten toetreding van lucht zou het dan mogelik zijn een explosief metaal te verkrijgen. Daarnaast zouden de kaloriese cijfers, die ik hier dan zou bepalen, op gelijke hoeveelheden water berekend, andere, vermoedelik grotere, moeten zijn, dan de vroegere, omdat de zuurstof afkomstig was uit de endotherme stikstofoxyden.

Ter oriëntering smolt ik 1 % Rh. in lood „KAHLBAUM," waarbij het lood door opstrooien van salmiak werd blank gehouden. De oplossing van het rhodium verloopt goed, evenals bij het zink. Bij het afkoelen wordt echter de gevormde chloridlaag eerder vast dan het lood en is daarom moeilik te verwijderen. Ook zit de regulus meestal zo vast in de kroes, dat deze opgeofferd moet worden.

Door tikken en borstelen met een staaldraadborstel heb ik de regulus geheel blank gemaakt en daarna, in kleine stukjes verdeeld, in salpeterzuur van verschillende koncentraties opgelost. Het blijkt, dat prakties alleen een zuur, bevattend 1 dl. zuur op 1½ à 3 dln. water, en dan nog alleen onder verwarming, regelmatig inwerkt. Ook moet het vaak vernieuwd worden, omdat het gevormde loodnitraat, dat in verdund salpeterzuur weinig oplosbaar is, de metaalstukjes bedekt en verdere inwerking belet.

Een aantal malen, ook bij latere proeven, ging een deel van het rhodium zelf in oplossing, zonder dat ik daarvoor een bepaalde oorzaak kon aanwijzen.

De vloeistof kreeg dan, ondanks de geringe hoeveelheid van het edele metaal, die het bleek te bevatten, een donkerbruine kleur. Daar het rhodium meest rozerode zouten vormt, wijst dit op een kolloïdale oplossing.

Bij zink-alliages heeft zich hetzelfde verschijnsel ook een enkele maal, doch zeer zelden voorgedaan.

De residuen werden verder uitgewassen en gedroogd, zoals ik bij het zink heb beschreven. Het uitwassen werd alleen veel langer voortgezet, omdat het loodnitraat zich moeilik liet verwijderen.

Het verkregen poeder was dof zwart, enigszins fluweelachtig. Uit de vloeistoffen zette het zich vlokkig af, juist als de explosieve preparaten uit zink. Bij verhitting ontplofte het buitengewoon heftig, onder ontwikkeling van stikstofoxyden.

Ik heb toen meer materiaal gemaakt, om daarmede enige kalorimeterproeven en analyses uit te voeren.

Voor de kalorimeterproeven was de opstelling dezelfde als op p. 86 beschreven. Ik ben echter slechts éénmaal erin geslaagd een bepaling te doen.

Het „explosieve rhodium" uit lood, dat bij verhitting meestal met meer geweld ontploft dan dat uit zink, laat zich zeer zelden door een elektriese vonk ontsteken. Een minuut lang kan de vonk van een klosje, dat $\pm 1^1/_2$ cm. slagwijdte had, op een punt van het explosieve metaal spelen, zonder ook maar een plaatselike explosie te veroorzaken.

De uitkomst van deze eene proef was:

Hoeveelheid „explosief rhodium" in gr.	Totale Waterwaarde	Begin-temperatuur.	Eind-temperatuur.	Δ t	Gramkal., ontwikkeld per gr.
2,9236	446,62	12,762	13,123	0,639	97,6

Men kan natuurlik trachten de ontploffing door een ontstekingspastille in te leiden, maar er zijn al, ten gevolge van de gekompliceerdheid van het materiaal, zovele bronnen van onzekerheid in deze bepalingen, dat nieuwe ze geheel waardeloos zouden maken. Alleen heb ik

nog nagegaan, of er bij de loodreguli zuurstof nodig was voor de vorming van „explosief rhodium".

Het onderzoek werd uitgevoerd in een toestel, dat ik voor later te beschrijven proeven (p. 113) had opgesteld en waarin, nog strenger dan vroeger, alle toetreding van zuurstof was vermeden.

Ik gebruikte een regulus van 50 gr. lood en 1 gr. rhodium. Het zuur en het water, waarmede uitgetrokken en gewassen moest worden, waren uitgekookt. Daar het moeilik was het zuur, dat op het alliage inwerkte, sterk te verhitten, moest ik mij er wel mede tevreden stellen, dat slechts ongeveer een tiende gedeelte van de regulus werd opgelost. Het rhodium, dat hieruit vrijkwam, werd, tot het ophouden der zure reaktie, uitgewassen en in het filterbuisje verzameld en gedroogd. Bij verhitting bleek het duidelik explosief te zijn.

De zuurstof van de lucht is hier dus niet nodig om explosiviteit te weeg te brengen.

Het is natuurlik denkbaar, dat we hier nu wèl met een allotrope toestand te maken zouden hebben.

Toch is dit, in verband met wat de zinkproeven hebben geleerd, niet goed aan te nemen. Dat we bij het zink en bij het lood met analoge verschijnsels te maken hebben, blijkt wel uit de proeven van DEBRAY. En dan is het bij het aannemen van allotropie onbegrijpelik, waarom bij het zink (met zoutzuur) bij luchtafsluiting niet, bij lood (met salpeterzuur) wèl een explosief materiaal ontstaat.

Verklaart men het gehele verschijnsel echter door okklusie, dan ligt het verschillend gedrag in de beide gevallen voor de hand.

Om na te gaan, of nog andere alliages explosieve residuen geven, heb ik diegene gekozen, die met zoutzuur of zwavelzuur konden worden uitgetrokken.

a. *Magnesium.*

Magnesiumpoeder werd, gemengd met rhodiumpoeder, in een glazen buis onder een waterstofstroom sterk met een vierbrander verhit. Het metaal gloeide hier en daar plaatselik op, alsof het zich allieerde.

De inwerking van het magnesium op de glazen buis maakte een meer langdurige verhitting niet geraden. De afgekoelde, samengesinterde massa werd met verdund zwavelzuur uitgetrokken en vervolgens gewassen en gedroogd. Explosiviteit was bij verhitting niet waar te nemen. Bij het toetreden van de lucht tot het nog hete poeder zag ik een vuurverschijnsel, hetzij van ingesloten waterstof, hetzij van nog niet geallieerd magnesium. Alleen de eigenaardige afscheiding in vlokken na de inwerking van het zuur op het alliage, die meestal een aanwijzing was gebleken voor explosiviteit, was een aanduiding, dat onder geschikte omstandigheden het residu wel explosief zou te krijgen zijn. Ik meende echter mijn zo kostbaar grondmateriaal voor kwalitatieve proeven in deze richting niet te moeten offeren.

b. *Cadmium*

Stukjes cadmiumstaaf werden gesmolten en op dezelfde wijze als zink met rhodium gelegeerd. Het chloride, dat door opstrooien van salmiak uit het oxyde wordt gevormd, is hier vast. Ondanks dit nadeel verloopt het allieren tamelik gemakkelik. Het cadmium laat zich door zoutzuur, mits sterk, langzaam wegnemen. Het residu zag er uit als bij het zink en *ontplofte* bij verhitting, hoewel ogenschijnlik minder heftig dan bij het zink.

Behalve de twee metalen magnesium en cadmium, die zo grote overeenkomst vertonen met zink, heb ik nog een proef uitgevoerd met

c. *Natrium.*

In een glazen buis onder een waterstofstroom werden stukjes natrium met rhodium samengesmolten. Als de glinsterende metaaloppervlakte het rhodium aanraakte, werd dit bevochtigd en verdween. Het werd dus waarschijnlik opgelost. Na bekoeling werden de stukjes alliage in water geworpen. Zij dreven rustig rond en lieten, vooral op het laatst, een zwarte streep achter van fijn verdeeld, niet vlokkig rhodium.

Na wassen en drogen bleek dit *niet* explosief te zijn.

B. *„Explosief rhodium", direkt uit rhodium bereid door opnemen van waterstof en zuurstof.*

Hoewel deze proeven niet tot een nieuwe methode ter bereiding van „explosief rhodium" hebben geleid, moet ik ze toch in 't kort vermelden.

Als metaal werd genomen:

1. een geëxplodeerd „explosief rhodium".
2. het gewone, poedervormige rhodium van HERAEUS.
3. een rhodiumzwart, dat ik bereid had door reduktie van rhodiumchloride met natriumformiaat, langs een weg, analoog aan die, welke MOND, RAMSAY en SHIELDS bij het maken van platina-zwart hadden gevolgd. Elk van deze drie preparaten werd goed met zinkkrullen gemengd; de mengsels bracht ik daarna in verdund zoutzuur. Nadat het zink in oplossing was gegaan, werd de vloeistof afgegegoten en de bewerking nog eens herhaald. Daarna behandelde ik de poeders geheel als het „explosieve rhodium". Bij geen van de drie preparaten heb ik echter een typiese explosie kunnen verkrijgen. Wel werd bij 1 en 3 een sterk opzwellen van de massa waargenomen, zoals ik dat soms bij weinig explosieve preparaten had gezien. Een uiterst geringe hoeveelheid water, die kan zijn achtergebleven, omdat men het drogen zoveel mogelik bekort, uit vrees voor verlies van explosiviteit, kan echter zeer licht tot verkeerde konklusies leiden.

Met het geëxplodeerde materiaal is de proef nog enige malen herhaald, ook na zeer zorgvuldige droging, maar meer zekerheid in de uitkomst heb ik niet kunnen verkrijgen.

Ten slotte werden 1 en 2 als kathode in een waterige citroenzuuroplossing gebracht. Na tweemaal vier en twintig uren gewassen en gedroogd, gaf 1 een zwak gloeiverschijnsel bij verwarming, 2 daarentegen niet.

NEGENDE HOOFDSTUK.

De zink-alliages der overige platina-metalen en hun gedrag tegenover zoutzuur.

Tegelijk met de rhodium-alliages heb ik ook die van de andere metalen der platinagroep onderzocht. Ik heb mij beperkt tot de alliages met zink, omdat ik hierdoor aansloot aan de onderzoekingen bij het rhodium en ik geen last had van stikstofverbindingen; bovendien was ik ook daardoor in de gelegenheid een opmerking van DEBRAY [1]) te toetsen. Hij zegt nl., dat zuiver platina geen explosief residu geeft, als men het in zink oplost en met zoutzuur uittrekt, dat, men echter wel een explosief materiaal verkrijgt, wanneer het metaal 1 à 2 % iridium bevat. Dit verschil zou zelfs zo typies zijn, dat het kon dienen als reaktie op de zuiverheid van platina.

Het explosieve metaal zou, volgens mijn opvatting, een platina-metaal zijn, waarin waterstof en zuurstof zijn geokkludeerd en dus niet essentieel verschillen van materiaal, dat MOND, RAMSAY en SHIELDS [2]) in handen hebben gehad. Zij delen daarvan mede, dat ook bij hen nu en dan ontploffingen voorkwamen. Het ligt dus voor de hand te denken, dat ook platina, uit het zink-alliage verkregen, explosief zou kunnen worden.

Van de metalen, die explosief zouden verkregen worden, wilde ik daarna bewijzen, dat de explosiviteit, evenals bij het rhodium, aan de aanwezigheid van geokkludeerd knalgas was toe te schrijven.

---

[1]) C. R. **94**, 1157 (1882).

[2]) Z. f. physikal. Chem. **19**, 25 (1896); **25**, 657 (1898).

Het maken van de verschillende ± 1 % alliages geschiedde als bij het rhodium, alleen platina, dat ik in de vorm van draad toevoegde, moest ± een uur gesmolten gehouden worden. Daarna werd in water uitgegoten en verwerkte ik de granules op de gewone wijze.

Palladium. Als materiaal gebruikte ik spons, afkomstig van JOHNSON MATTHEY & Co. te Londen. Het residu was niet explosief. Het gebruik, dat van palladiumspons in de gas-analyse wordt gemaakt, doet dit gedrag reeds vermoeden. Toch heb ik de indruk gekregen, dat bij zorgzame keuze van de voorwaarden, wel een explosief metaal te krijgen zou zijn.

Osmium. Hiervoor was aanwezig osmiumpoeder van dezelfde firma. Na de bewerking zag het poeder er geheel uit, als het uitgangsmateriaal. Het was *niet* explosief.

Platina. De platinadraadjes, die hiervoor gebruikt werden, waren door HERAEUS als absoluut zuiver geleverd. Het sponzige, vlokkige residu was duidelik explosief.

Omdat dit in tegenspraak was met de proeven van DEBRAY, (p. 6) heb ik de proef nog eens met zorg herhaald. De uitslag was dezelfde, een niet twijfelachtige ontploffing.

Ik moest nu nog bewijzen, dat er zuurstof nodig was voor de vorming van deze stof. Daartoe werd de helft van een regulus met 1 gr. platina op 40 gr. zink in de op p. 92 beschreven toestel uitgetrokken en gedroogd. De andere helft werd gewoon in de lucht verwerkt. Nu bleken evenwel beide hoeveelheden inexplosief.

Het bleek dus aan een gelukkig toeval te danken, dat ik de eerste keer direkt op het explosieve platina gestuit was. Ik heb toen nagegaan, of wellicht de geringere platinakoncentratie of de snellere afkoeling door het granuleren oorzaak waren van de verschillende uitkomsten. Een proef met 1 gr. platina op 120 gr. zink gaf voor de ene helft van de massa zeer flauw explosief, voor de andere helft, die parallel er mede behandeld was, niet-explosief platina.

Dit is wel een bewijs, dat kleine, niet te kontroleren verschillen in de behandelingswijze hier een grote rol spelen.

Wel schijnen lager koncentraties gunstig te werken; zo gaf een volgende regulus 1 : 120 weer niet-explosief, terwijl een regulus en granules 1 : 140 beide zwak explosief metaal leverden. Zo sterk als de eerste keren, heb ik echter later geen enkele explosie kunnen krijgen. Daar het verschijnsel zoo wisselvallig bleek te zijn, heb ik een proef onder luchtafsluiting niet genomen.

Iridium. Spons van JOHNSON, MATTHEY en Co. gaf een duidelik explosief poeder.

De invloed van de lucht werd weer nagegaan door de ene helft van een regulus onder luchtafsluiting, de andere in de lucht te verwerken.

Het resultaat was als bij het rhodium. Er is dus zuurstof nodig om het iridium explosief te maken.

Ruthenium. Daar dit metaal in de voorraad van het laboratorium niet aanwezig was, verzocht Prof. COHEN de firma HERAEUS mij 10 gr. te willen lenen. Met haar gewone bereidwilligheid stelde zij het tot mijn beschikking.

Evenals het rhodium onderzocht na bereiding in en buiten toetreding van lucht, gaf het in beide gevallen „explosief rutheen".

De eerste verklaring was, dat er, hetzij door een lek, hetzij door vertragen van de stikstofstroom, lucht in de toestel was binnengedrongen. Daarom werd, na vruchteloos zoeken naar een lek, een nieuwe proef met sneller stikstofstroom genomen. Bovendien liet ik het filterbuisje A (fig. 9) door een gummislang onder water uitmonden.

Het resultaat was als het vorige: *explosief* rutheen. Toen werden het zoutzuur en het water, waarmede uitgetrokken en uitgewassen werd en die bij de latere proeven niet meer luchtvrij gemaakt waren, zorgzaam uitgekookt. De explosiviteit bleef echter dezelfde, ja, bij één proef vloog zelfs de met een ligatuur vastgebonden gummistop van het filterbuisje af, hetgeen bij het rhodium nooit was voorgekomen.

Om de meest volstrekte zekerheid te hebben, dat het verschillend gedrag van Ru enerzijds en Rh en Ir anderzijds niet aan een fout in de toestel moest worden toegeschreven, heb ik in dezelfde toestel eerst een rhodium-, onmiddellik daarna een rutheen-alliage onderzocht. Het eerste werd niet explosief, het laatste wèl.

Daar de stikstofstroom onafgebroken was doorgegaan, (voor elke proef ruim vijf uren) kon de oorzaak niet liggen aan nog aanwezige, of tijdens de proef ingedrongen lucht.

Men mag daarom besluiten, dat *het rutheen geen zuurstof nodig heeft om explosief te worden, of wel, zuurstof kan opnemen uit zo zuurstofarme gasmengsels, dat het rhodium daaraan de zuurstof niet kan onttrekken.*

Wanneer de stikstofstroom werkelik zuurstofvrij was, mocht de laatste mogelikheid vervallen. Dat het kopergaas, (fig. 9) waarmede gelijk vroeger (p. 93) beschreven, de stikstof van zuurstof en stikstofoxyden werd bevrijd, geheel blank bleef, was daarvoor geen voldoende bewijs. Afgezien daarvan, dat zelfs door blank koper misschien sporen zuurstof niet worden opgenomen (waarnemingen hierover ken ik niet), kon ook verder in de toestel lucht binnengedrongen zijn, bv. door de gummiverbingen. Het onderzoek op zuurstof behoort te geschieden in de kolf N zelf. Als reagens op zuurstof gebruikte ik, op aanraden van prof. VAN ROMBURGH een heldere indigowit-oplossing, die door S_3 (fig. 9) onder voortdurende uitsluiting van lucht (over de wijze waarop dit geschiedde zie p. 114) in N werd overgebracht. Van te voren was de buis, die de stikstof uit L in N aanvoert, tot op de bodem verlengd en alle lucht door stikstof verdreven.

Nadat de oplossing in N was gebracht, werd een geregelde stroom stikstof doorgeleid gedurende zes uren.

Na één uur was de vloeistof nog geheel helder, ofschoon iets donkerder gekleurd dan in het begin. Na twee uren evenwel was duidelik een spoor van een blauw neerslag te zien, dat geleidelik toenam en na zes uren de gehele vloeistof blauw kleurde.

Hieruit volgt, dat de stikstof, die wij tot dusverre als

zuurstofvrij hadden beschouwd, niet absoluut vrij was van zuurstof, of, wat voor ons doel op hetzelfde neerkomt, van NO.

De hoeveelheid ervan was, wel is waar, zeer gering, daar 1 gr. indigo overeenkomt met 61 mgr. zuurstof en er van de halve gram, die ongeveer in de oplossing aanwezig kon zijn, slechts een gedeelte was geprecipiteerd. Aan de andere kant is evenwel ook slechts zeer weinig zuurstof nodig om door de warmte, die bij zijn verbinding met waterstof vrijkomt, het rutheen tot gloeien, b.v. 500°, te verhitten. Immers, 16 mgr. zuurstof geven bij verbinding tot vloeibaar water van nul graden 69 gramkalorieën. Om het gevormde water tot stoom van 500° te verhitten, zouden volgens de geëxtrapoleerde formule van REGNAULT 13.6 gramkalorieën nodig zijn, zodat 55.4 gramkalorieën kunnen dienen om 1.8 gr. Ru op 500° te verhitten. Dus kunnen 8 mgr. zuurstof per gr. Ru reeds aanleiding geven tot gloeiverschijnsels.

Ik moest dus zo streng mogelik de zuurstof uitsluiten. Aan een absoluut zuurstofvrij maken van zo grote hoeveelheden gas, als die, welke ik nodig had, laat staan van een gasstroom, viel volgens de proeven van GUNNING [1]) niet te denken. Zijn methode was voor mij zelfs geheel onbruikbaar.

Het meest bewijzend zou geweest zijn de gasstroom eerst te laten strijken over een zeer grote hoeveelheid van het rutheenpoeder zelf. Daardoor zou deze bevrijd zijn geworden van alle zuurstof, die er door dit metaal aan kan worden onttrokken.

De kostbaarheid van het materiaal, die zo voortdurend het onderzoek van deze metalen bemoeilikt en vertraagt, belette ook hier de toepassing van dit hulpmiddel.

Ik heb daarom weer het indigowit als zuurstofabsorbens genomen en tevens een heldere oplossing dienst laten doen als indikator. Is het dan ook onmogelik te zeggen, dat het gebruikte gas zuurstofvrij was, de zuurstofdruk

[1]) J. f. prakt. Chem. [2] **16**, 314 (1877).

is daardoor bepaald, dat indigowit, in aanraking met zuurstof van die druk niet geoxydeerd wordt; bij eventuele latere proeven in deze richting kan men dit als uitgangspunt nemen. Op het ogenblik schijnt het mij moeilik te veronderstellen, dat een hoeveelheid zuurstof, als waarvan hier sprake is, nog voldoende zou zijn om explosiviteit te veroorzaken.

Ik maakte gebruik van een toestel, dat, tot aan de stippellijn achter de oven, bijna geheel gelijk was aan dat van fig. 9. De scheitrechter S_1 en de niveau inrichting N_1 N_2 hingen alleen ongeveer 1 m. hoger, teneinde aan het gas voldoende druk te geven, om alle wasvloeistoffen te kunnen passeren. Om ook stikstofoxyd, dat door gloeiend koper tamelik moeilik ontleed wordt, nog zekerder tegen te houden, werden bij de wasflessen F_1 enz. die met kaliumhydroxyd-oplossing en zwavelzuur gevuld waren, twee flessen met ferrosulfaat-oplossing ingeschakeld. Achter de oven, op de plaats door de stippellijn aangegeven, kwam het toestel, voorgesteld in fig. 10.

De buis A was gevuld met glaskralen, bevochtigd met water, om een spoor koperchloride, dat uit de oven kwam, vast te leggen. De drie U-buizen B bevatten kralen en een indigokuip, verkregen door in de linkse, van boven uitgetrokken buis, toen deze nog open was, achtereenvolgens een gram met water aangewreven indigotine, een paar cc. sterke ferrosulfaatoplossing en eindelik kaliumhydroxyd-oplossing te gieten. Daarna werden de buizen toegesmolten.

Door de glazen, waarin de U-buizen staan, een weinig te verwarmen, werd de vorming van de kuip bespoedigd.

Bij de eerste proeven werd hetzelfde gedaan om eventueel gevormd indigoblauw weer te reduceren. Om geen last te hebben van de daarbij optredende verdamping, zijn op de rechterzijde van de U-buizen koelers aangebracht. Later bleek die verwarming overbodig, doch ik liet de toestel, die goed werkte, onveranderd.

De buis C is ingelast om spatjes en schuim van de indigowit-oplossing, vaak met blauw verontreinigd, niet in D 1 te laten komen. C verloopt van onderen in een nauwere, open

buis, die in kwik staat. Door het buisje met kwik te laten zakken, kon op zeer eenvoudige wijze de overgespatte, sterk schuimende vloeistof worden verwijderd, zonder dat vrees behoefde te bestaan voor het indringen van lucht.

De wasflesjes D_1 en D_2 waren gevuld met een geheel heldere, lichtgele indigowit-oplossing, die als indikator diende.

Deze werd verkregen door in de kolf P kristallijn indigowit te maken, op de door BINZ [1]) aangegeven wijze. Ik loste daartoe 13 gr. natriumbisulfiet in 100 cc. water op en voegde bij de afgekoelde oplossing 5 gr. zinkstof en 3 gr., met weinig water aangewreven, ongebluste kalk. De massa werd goed geroerd en de heldere vloeistof afgezogen. Deze werd in P samengebracht met 1 gr. indigotine, die met water was aangewreven.

De bovenstaande lucht werd door waterstof verdreven; bij het daaropvolgende koken gedurende ± 5 min. vormde zich het krisstalllijne indigowit. De kolf P was dan nog niet met R verbonden. Door hem te kantelen kon door de waterstof, die door de middelste buis intrad, de bovenstaande vloeistof uit de rechtse buis bijna geheel worden weggeperst en vervolgens door de linkse, heet, uitgekookt water worden toegelaten.

Dit dekanteren en wassen werd 10 à 15 malen herhaald en nu, in plaats van water, sterke kali-oplossing ingegoten.

Het indigowit lost dan op en het onaangetaste, of weer gevormde blauw blijft achter.

Vervolgens werd P aan de filterbuis R bevestigd, waarin een laag asbest op een propje watten was vastgelegd. Nu werd tegelijk onder in R stikstof en boven in via P waterstof doorgeblazen. Van te voren was ervoor gezorgd, dat de flessen D door een stikstofstroom luchtvrij waren gemaakt. Wanneer de stroom lang genoeg was doorgegaan om ook uit R alle lucht verdreven te hebben, werd P gekanteld en terwijl de stikstofstroom werd afgesloten, stroomde de indigowitoplossing onder de druk van de waterstof door het filterbuisje in D. Wanneer ik er voor zorgde lang genoeg de

[1]) Z. f. angew. Chem. **14**, 416 (1900)

lucht te verdringen en in R asbest en watten (de laatste om de asbestvezels tegen te houden) te gebruiken, dan was de oplossing in D prachtig helder en lichtgeel van kleur.

Was het flesje gevuld, dan werd de gummislang, die R met D verbindt, toegeknepen en met de nodige voorzichtigheid de vulbuis afgesmolten, zoals in D_1 is voorgesteld.

In D_1 en D_2 bleek dus, of het gas vrij was van zuurstof. Het werd dan in de buis T gedroogd door afkoeling in vast koolzuur met aceton, dat in een WEINHOLD-DEWARS vat niet al te snel verdampte.

Deze wijze van drogen heeft het grote voordeel, dat belangrijke hoeveelheden vloeistof kunnen worden vastgelegd, zonder dat men na elke proef de toestel uit elkaar behoeft te nemen, om de droogmiddelen te vernieuwen.

Het vocht, dat als ijs op de wand van T kondenseert, vloeit, nadat de proef afgelopen en het koelvat weggenomen is, als water naar beneden en kan dan, door wegnemen van de tussen D_2 en E aangegeven kwiksluiting, worden afgeblazen.

Verstoppingen door ijs kwamen niet voor, doordat de binnenbuis in T wijd gekozen was. Dit was niet overbodig, want verreweg het meeste ijs zette zich boven in de buis vast, juist op de hoogte van de spiegel van het afkoelende mengsel.

De droging is zo goed, dat de buizen F_1 en F_2, gevuld met kralen, die met zwavelzuur waren bevochtigd, alleen voor veiligheid waren aangebracht.

Het geheel gezuiverde en gedroogde gas kwam nu door de driewegkraan G_1, vanwaar het, naar links door de opgaande buis V_2 boven in de kolven H_1 en H_2, naar rechts door V_3 onder in het lange kolfje K kon stromen.

Onder in de kolven H_1 en H_2 reikten twee buizen, die verbonden waren met twee wegen van de driewegkraan G_2, waarvan de derde weg naar de scheitrechter G_3 voerde. Deze scheitrechter mondt weer uit in K.

Boven in K is een buis ingesmolten, die gemeenschap geeft met het filterbuisje L.

Zoals in de tekening is aangeduid, is alleen de buis, die uit de oven komt, met de U-vormige buis A verbonden door een gummislang, omdat het moeiliksmeltbare glas van de verhittingsbuis niet aan het gewone glas kon worden aangeblazen. Alle overige verbindingen, tot de kraan G_1 toe, waren op de plaats zelf vastgeblazen.

Deze meer omslachtige bewerking, die, om diffusie van lucht door de gummi te vermijden, nodig was geworden, wordt ruimschoots beloond door de zekerheid dat lekkage, ook op den duur, is uitgesloten. Bovendien bood het, nu om deze, dan om gene reden noodzakelik geworden afbreken en weer opbouwen van een deel van de toestel, vaak genoeg gelegenheid tot oefening, om later tegen de kunstbewerking niet op te zien.

Bij de U-buizen B, waar het vermijden van gummistoppen tot groter komplikatie en breekbaarheid zou hebben geleid, heb ik het nadeel van mogelike diffusie door de gummi op de volgende wijze trachten te verminderen.

Boven om de buizen werden met gummiringen, zoals om Gooch-kroezen gebruikt worden, korte glazen „manchetten" aangebracht, die een stukje boven de stop uitstaken. In die manchetten werd nu een sterke pekel gegoten, zodat de stop ruim bedekt was.

De oplosbaarheid van zuurstof neemt bij toenemend zoutgehalte af. De diffusie naar en door de gummistop zal daarom sterk worden vertraagd.

Hetzelfde middel werd toegepast bij G_2 en G_3 (waar het bij vergissing in de tekening is weggelaten), terwijl de slijpstukken D_1 en D_2, evenals de halzen der kolven H_1 en H_2 met kwik waren bedekt. Bij de U-buizen was een dergelijke afsluiting onmogelik, omdat ze topzwaar zouden zijn geworden.

De verbindingen van de kolf K met de overige delen van de toestel en ook van G_1 met V_2 moesten, zoals straks zal blijken, beweeglik zijn.

De komposietiebuis, die ik eerst beproefd heb voor dit doel, is vrij koppig en moeilik aan het glas te bevestigen; bovendien zou hij door het zuur, dat voor het latere uit-

trekken van de regulus dienst doet, worden aangetast. Gummi is dus moeilik te vermijden.

Om een mogelike diffusie ook hier te beperken, werd dit gedeelte van de toestel geheel in een bak O gezet, die met water gevuld werd.

Op deze wijze werd het binnendringen van zuurstof tot zo geringe kwantiteiten beperkt, dat het gas, dat uit de buis N stroomde, in acht uren tijds indigowit-oplossing absoluut niet verkleurde. Bij deze proef bleek tevens, dat deze voorzorgsmaatregelen niet overbodig waren; want toen het wasflesje, waardoor de stikstof zolang heengeleid was, twee dagen en nachten stil had gestaan met de slang, die het met N verbond onder water, was van blauwkleuring niets te bespeuren, terwijl, nadat het water in O gedeeltelik was afgetapt, waardoor de aan- en afvoerslangen voor een deel in de lucht kwamen, na een dag een merkbare blauwkleuring was opgetreden. Tevens geeft dit een denkbeeld van de gevoeligheid van het indigowit voor zuurstof, waarvan ik mij trouwens reeds vroeger had overtuigd, toen, tengevolge van een bijna onzichtbaar blaasfoutje in de buis T een paar malen de vloeistof in D_2 zich geheel blauw gekleurd had en daardoor een afbreken, schoonmaken, weer aanblazen en opnieuw vullen van de toestel nodig maakte.

Voor de proef werd ongeveer 1 à 2 uren stikstof door de toestel geleid, om de lucht te verdrijven. Vervolgens werden de kolven H_1 en H_2 met uitgekookt, verdund zoutzuur, resp. water gevuld. Door afsluiten van de buis N en losmaken van de verbinding G_1 V_2, werd, bij de juiste stand der kranen G_1 G_3 en G_2, de stikstofstroom via K door H_1 en H_2 geleid, waarna het gas uit V_2 onder water ontsnapte.

Onder voortdurend doorblazen van stikstof werden H_1 en H_2 dan verhit en ongeveer een uur zacht gekookt. Daarna werd V_2 weer met G_1 verbonden en terwijl H_1 en H_2 afkoelden, door omzetten van de kraan G_1, de ruimte boven de vloeistoffen aangevuld met zuivere stikstof. De afkoeling geschiedde zeer geleidelik, vooral in het begin, om onderdruk in de kolven te vermijden. Als de vloei-

stoffen bijna koud geworden waren, werd de stikstofdruk, die door een klemkraan voor de oven werd geregeld, verhoogd, zodat de vloeistoffen opstegen in de buizen naar G_2 en vervolgens werd het zuur overgedrukt in G_3 en vandaar naar K.

In K waren van te voren 50 gr. van een 1% rutheen-zink-alliage gebracht.

Op analoge wijze, als op p. 93 is beschreven, werd dit alliage nu uitgetrokken, door L gefiltreerd en, nadat alle zink was opgelost, door omzetten van de kraan G_2, waardoor water in plaats van zuur toevloeide, uitgewassen. Na deze bewerkingen, die deels wegens de afkoeling van het water in O, deels door grotere komplikatie van het toestel vrij lang duurden, werden K en L omgekeerd, zodat de glasgedeelten boven het water uitstaken en nu door stoommantels (M moest van te voren worden aangebracht) gedroogd, steeds onder het doorblazen van droge stikstof.

Nadat het poeder in L geheel droog was geworden, werden K en L uit de bak O genomen, L snel afgedroogd en plaatselik verhit.

De proef, tot tweemaal toe herhaald, gaf beide malen explosief rutheen.

Men mag dus zeggen, dat rutheen nog explosief wordt in een gas, dat zo weinig zuurstof bevat, dat indigowitoplossing er niet door verkleurd wordt.

Mag men hieruit besluiten, dat de explosie niet veroorzaakt wordt door de verbinding van geokkludeerde waterstof en zuurstof? De bezwaren hiertegen zijn:

1. Het stikstofgas moge zo weinig zuurstof bevatten, dat indigowit niet wordt aangetast, de absolute hoeveelheid, die het gas gedurende zovele uren aan het rutheen toevoert, kan daarom toch wel voldoende zijn om een explosie te verklaren.
2. De rutheen-zink-regulus, die in K is gebracht, zou mogelik reeds zuurstof hebben kunnen bevatten.
3. De vloeistoffen H_1 en H_2 waren wel uitgekookt, maar zouden nog voldoende zuurstof kunnen bevatten, om het rutheen explosief te maken.

4. De zuurstof kan het rutheen bereikt hebben op het laatste ogenblik, toen K en L en de verbindingsbuis in de lucht kwamen.

A priori moet ik toegeven, dat langs alle vier deze wegen een weinig zuurstof bij het rutheen *kan* gekomen zijn. Blijft dus alleen uit te maken, of deze hoeveelheden voldoende kunnen zijn, om een explosie te verklaren.

Experimenteel zou dit alleen zijn uit te maken door een stukje „chemie der sporen", een hoofdstuk, dat zich niet leent voor een incidenteel onderzoek.

Toch geloof ik, ook zonder dat, met vrij grote zekerheid te mogen besluiten, dat bij dit explosieve rutheen de zuurstof geen rol heeft gespeeld.

1. De zuurstofdruk boven indigowit is zeker zeer klein.

   Bedenken we, dat het gas van de 18 uren, die elke proef duurde, hoogstens gedurende de helft van die tijd over het Ru stroomde gedurende en na het uittrekken, en dat gedurende de eerste uren bij het uittrekken bijna geen, later hoogstens $2^1/_2$ L. per uur werd gebruikt (bij deze snelle gasstroom was het drogen twee uren vroeger afgelopen dan met een langzame gasstroom en de hoeveelheid gas is dus kleiner) dan komt men hoogstens tot 15 L. gas, die over het fijnverdeelde rutheen zijn gestreken. Om $^1/_3$ gr. tot explosie en gloeiing te brengen, zijn minstens 3 cc. zuurstof nodig. Als het rutheen alle zuurstof wegneemt, moeten dus minstens 3 cc. zuurstof op hoogstens 15 L. gas aanwezig zijn geweest.
2. De rutheen-zink-regulus zou, evenals bv. zilver bij het smelten, zuurstof kunnen opnemen. Door het opstrooien van chloorammonium zal deze evenwel weggenomen worden door de waterstof, die daarbij ontwikkeld wordt.

   De enige zuurstof, die dus ten slotte aanwezig kan zijn, is die, welke het metaal, als het koud is, evenals alle stoffen, op zijn oppervlakte kondenseert.
3. Een voldoende langdurig koken moet alle gas weg-

nemen, dus volkomen zuurstofvrijheid bewerken. Werd de stikstofstroom bij het uitkoken enige tijd afgezet, dan was aan het slaan van de vloeistof reeds na een half uur duidelik te horen, dat er nog slechts zeer weinig lucht aanwezig was. Door het doorvoeren van stikstofgas wordt verder het verdrijven van de zuurstof nog versneld.

4. Dit bezwaar is alleen volledigheidshalve genoemd. De gummislangen kwamen immers slechts gedurende hoogstens 5 minuten in de lucht.

SAMENVATTING
der hoofdresultaten van het onderzoek.

De uitkomsten van het onderzoek, dat in de voorgaande bladzijden is beschreven, zijn in hoofdzaak de volgende:

1. Een onderzoek naar de geschiedenis en betekenis van de begrippen allotropie en isomerie leerde, dat eenheid in de nomenklatuur op dit gebied dringend nodig is en dat de definitie, door OSTWALD daarvoor gegeven, niet aan alle billike eisen voldoet.

   Deze definitie werd zo gewijzigd, dat de geopperde bezwaren werden vermeden (p. 51).

Het experimentele onderzoek had tot doel de oorzaak te vinden van de explosiviteit, die sommige platina-metalen vertonen, wanneer zij op bepaalde wijze zijn bereid.

2. De residuen, die men verkrijgt na inwerking van zoutzuur op de zink-alliages van rhodium, iridium (p 110) ruthenium (p. 110) zijn explosief; bij platina is de explosiviteit sterk afhankelik van invloeden, die men niet in de hand heeft (p. 109). Van palladium en osmium konden geen explosieve residuen worden verkregen (p. 109).

3. Ook de residuen van alliages van rhodium met enige andere metalen werden op hun explosiviteit onderzocht. Alleen bij cadmium werd explosiviteit gevonden.
4. Het explosieve rhodium verliest zijn explosieve eigenschappen, zonder te ontploffen, door het langere tijd op lagere temperaturen te verwarmen (p. 59).
5. Het verhitten van de (niet met zoutzuur behandelde) regulus heeft geen invloed (p. 68).
6. Het zink, dat het „explosieve rhodium" bevat, is niet met zoutzuur te verwijderen (p. 62).
7. „Explosief rhodium" bevat waterstof en zuurstof (p. 83.)
8. Bij uitsluiting van lucht bij de bereiding van „explosief rhodium" verkrijgt men een niet explosieve stof (p. 94). hetzelfde is het geval bij iridium (p. 110).

   Ruthenium evenwel geeft explosieve residuen, ook bij de meest zorgvuldige uitsluiting van lucht (p. 110).
9. De residuen van rhodium-lood-alliages, die met salpeterzuur zijn uitgetrokken en stikstofoxyden bevatten, blijven explosief, ook als zij onder luchtafsluiting zijn bereid (p. 105).
10. De warmtehoeveelheid, die bij de explosie van „explosief rhodium" vrijkomt, is van dezelfde orde als die, welke men berekent onder de veronderstelling, dat ontploffing alleen veroorzaakt wordt door de verbinding van „geokkludeerde" waterstof en zuurstof tot water (p. 89.)
11. Zowel explosief als geëxplodeerd rhodium lossen op wanneer eerst zoutzuur, daarna salpeterzuur wordt toegevoegd; keert men de volgorde, waarin deze zuren worden gebruikt, om, dan lossen geen van beide rhodium preparaten op (p. 99).
12. Door kathodies aktiveren in citroenzuur wordt de onoplosbare (passieve) toestand in beide gevallen opgeheven (p. 100).
13. De oplosbaarheid in koningswater houdt dus geen verband met de explosiviteit (p. 100).

14. Er bestaat geen enkele reden om de ontploffing van het „explosieve rhodium", gelijk BUNSEN en DEBRAY deden, aan een allotrope verandering toe te schrijven. Alle waargenomen verschijnselen worden verklaard door de onderstelling, dat het metaal waterstof en zuurstof „geokkludeerd" heeft, welke zich bij verhitting tot water verenigen en dat rhodium zich door de inwerking van salpeterzuur laat passiveren.

STELLINGEN.

I.

Stikstofoxydule is uit ammoniumnitraat het eerst bereid door BERTHOLLET.

II.

Elektrolyties geleidingsvermogen treedt bij binaire mengsels alleen op, wanneer de komponenten molekuul-verbindingen vormen.

III.

De formule van NERNST $\Pi = \frac{u - v}{u + v} 0{,}0002\ T \log \frac{p_1}{p_2}$ is niet streng juist.

IV.

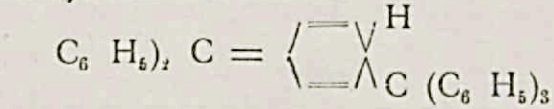
Het bestaan van vier isomere kaneelzuren is niet bewezen.

V.

De beide vormen van oxaalazijnzuur verhouden zich als malenoïde en fumaroïde vorm.

VI.

Triphenylmethyl heeft de formule



VII.

Het is wenselik de opties aktieve stoffen niet te onderscheiden in d- en l- vormen, maar in rechts- en linksdraaiende.

VIII.

Bij toxikologies arseenonderzoek bestaat, bij kleine arseendoses, geen goede destruktiemethode.

IX.

Het soortelik gewicht van een homogene stof is onafhankelik van de voorgeschiedenis van die stof.

X.

De bewering van FREDENHAGEN, dat een gas van homogene temperatuur uitsluitend een kontinu spektrum kan geven (Phys. Zeitschr. 8, 89 1907) is onjuist.

XI.

Ten onrechte besluit GIBBS (Transactions of the Connecticut Academy 3, 513 1878, Thermodyn. Stud. p. 400) dat in de cel van GAUGIN het zink de negatieve pool moet zijn.

XII.

VOGT's uitspraak, dat die verbindingen, welke uit silikaatmengsels uitkristalliseren, in de smelt aanwezig zijn, is niet bewezen.

XIII.

Het bewijs, dat TSCHERMAK geeft voor het bestaan en de samenstelling der verschillende kiezelzuren is onvoldoende.

XIV.

De hypothese van BREWSTER kan de veranderlikheid der rode sterren niet verklaren.

FIG. 1.

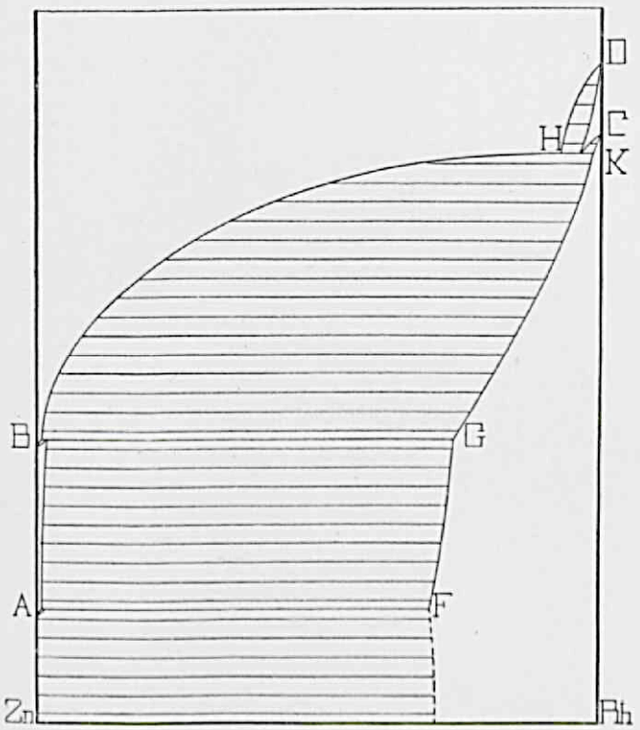


FIG. 2.

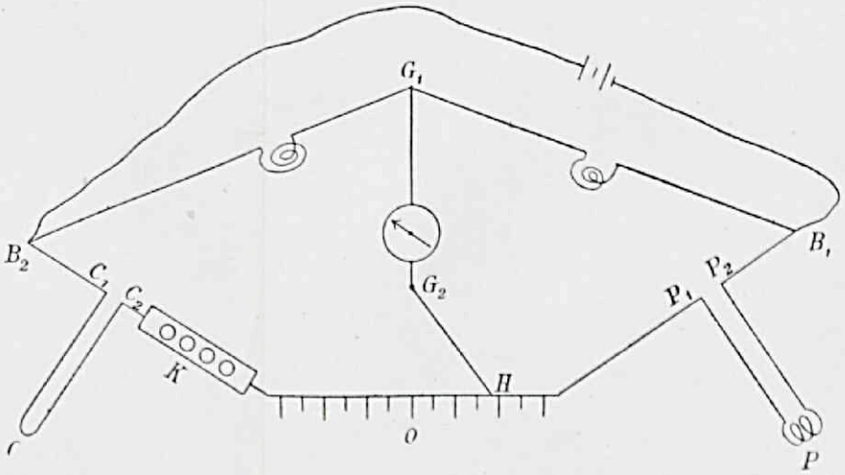


FIG. 3.



FIG. 4.

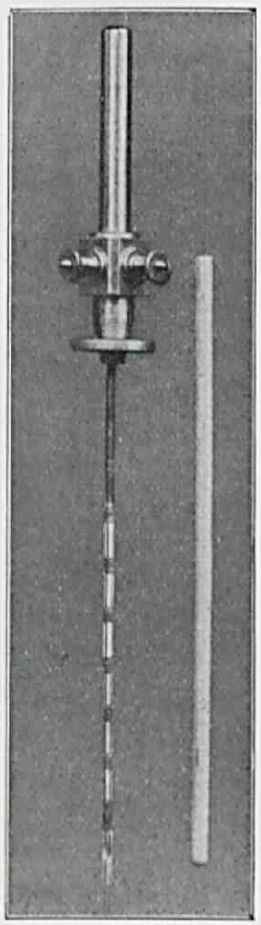


FIG. 5.

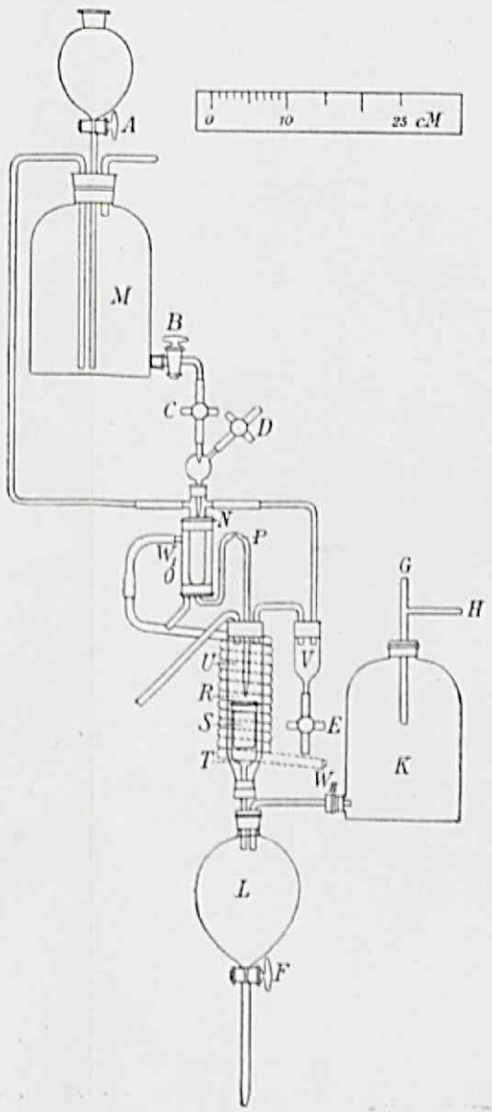


FIG. 6.

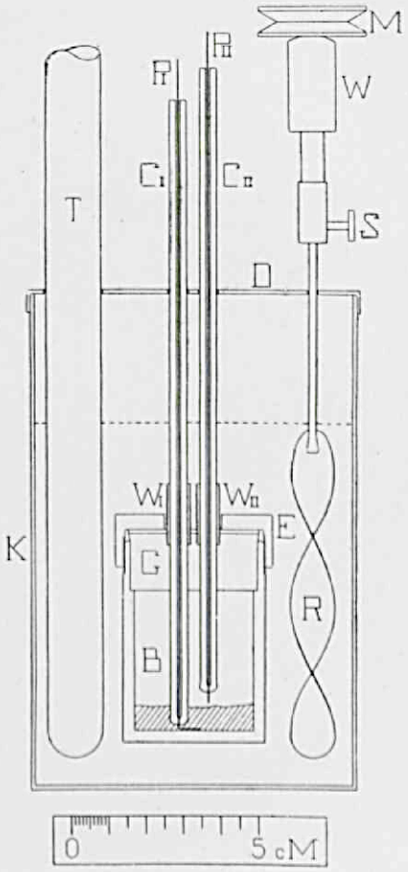


FIG. 7.



FIG. 8.

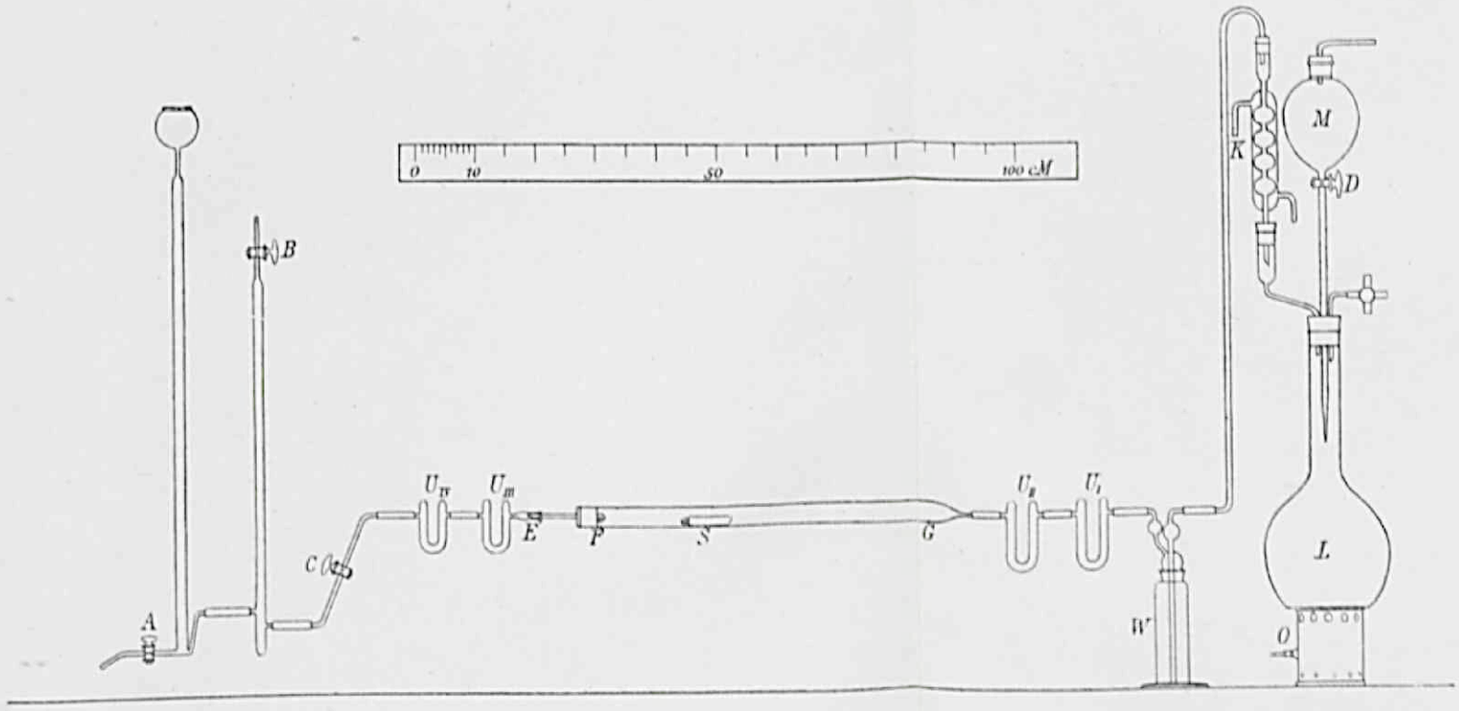


FIG. 9

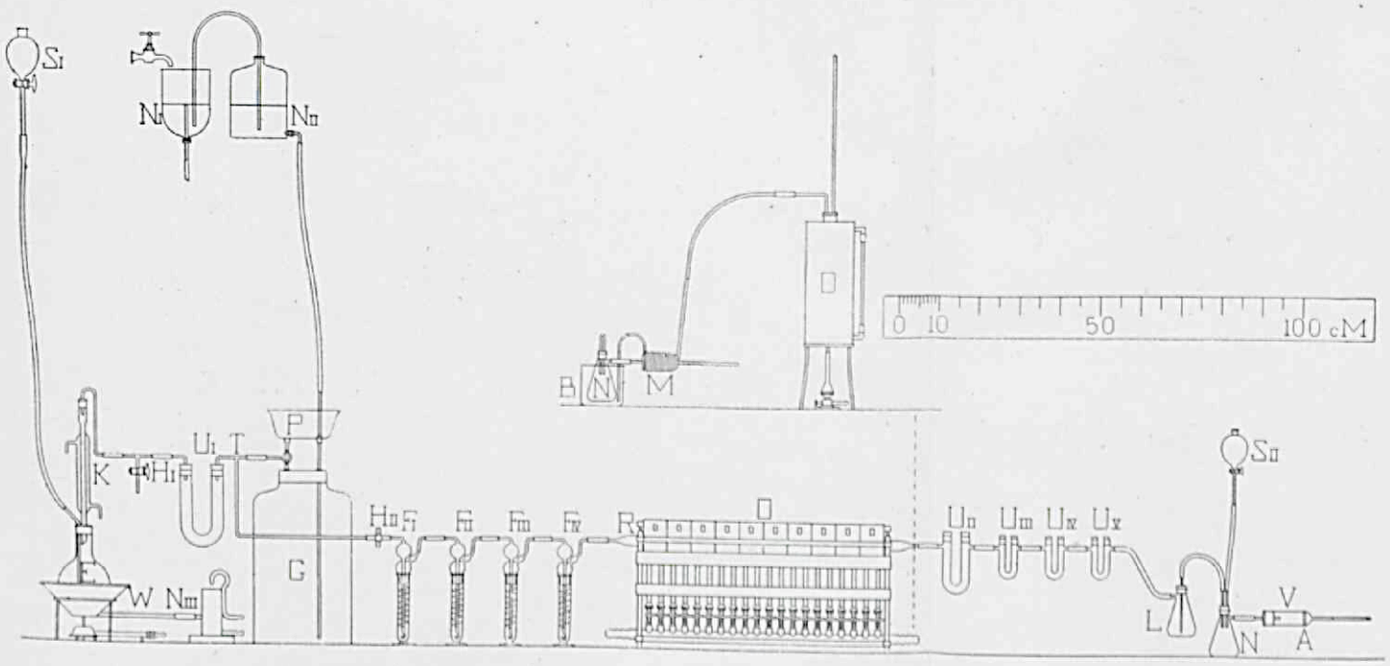
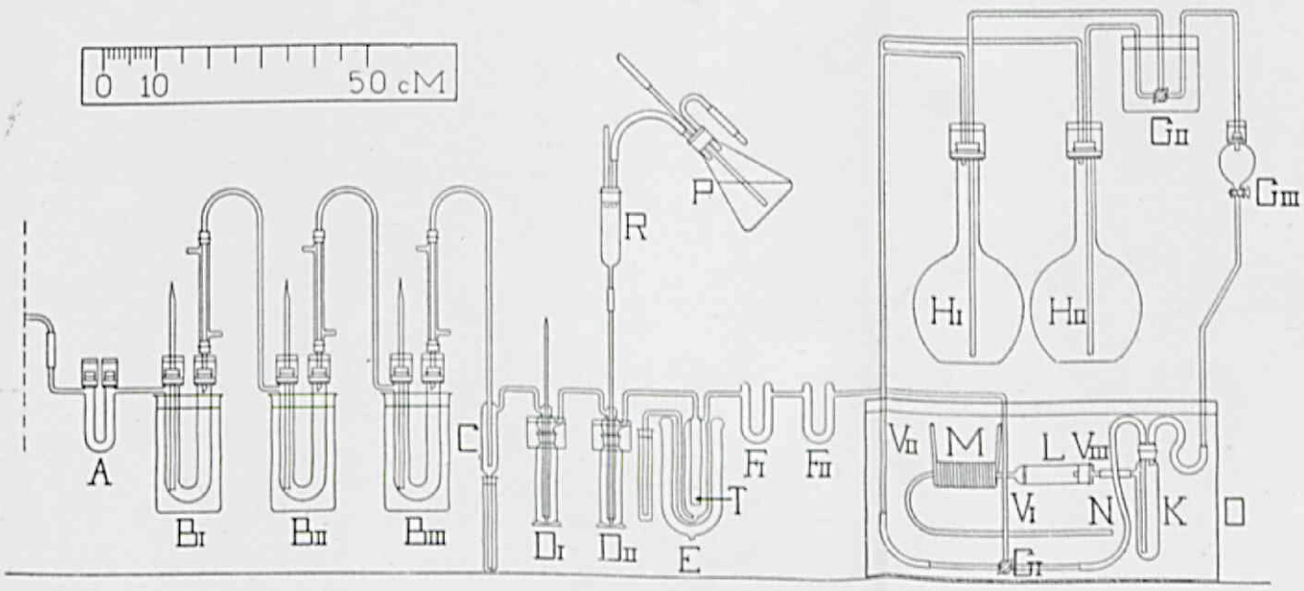

SI
NI
NII
0 10 50 100 cM
B N M
K HI UI T P
HII FI FII FIII FIV R
UII UIII UIV UV
SII
W NIII G
L V
N A

FIG. 10.


0 10 50 cM
P
R
GII
GIII
HI HII
A
BI BII BIII
C
DI DII E
FI FII
T
VII M L VIII
VI N K
GI

