



De spectraal-analyse

<https://hdl.handle.net/1874/291966>

II

2

DE SPECTRAAL-ANALYSE.

yeer.

2

DE
SPECTRAAL-ANALYSE.

AKADEMISCH PROEFSCHRIFT,

OP GEZAG VAN DEN RECTOR MAGNIFICUS

DR. C. H. D. BUYS BALLOT,

GRWON HOOGLEKRAAR IN DE WIS- EN NATUURKUNDIGE FACULTEIT,

MET TOESTEMMING VAN DEN AKADEMISCHEN SENAAAT

EN

VOLGENS BESLUIT VAN DE WIS- EN NATUURKUNDIGE
FACULTEIT,

TER VERKRIJGING VAN DEN GRAAD

VAN

DOCTOR IN DE WIS- EN NATUURKUNDE,

AAN

DE HOOGESCHOOL TE UTRECHT,

DOOR

HENDRIK CORNELIS DIBBITS,

geboren te Utrecht,

TE VERDEDIGEN

OP DONDERDAG 25 JUNI 1863, DES NAMIDDAGS TE 1 URE.

— c 1 9 —

ROTTERDAM,

E. H. TASSEMEIJER.

1863.

DE
SPEKTAKEL-AMUSE

AKADEMISCH PROEFSCHRIFT

OM HETZELFDE DOOR HET

IN C. H. D. HETZELFDE

MET OORDEEL VAN DEN AKADEMISCHEN RAAD

TOEGELAATTE TE WORDEN

TE

DE

DOOR DE WIS- EN LETTERKUNDE

TE

DE

HET DOOR HETZELFDE

TE

TE

TE

—

—

—

—

AAN

MIJNE MOEDER.

VOORREDE.

Bij het verlaten der Academie een kort woord van innigen, welgemeenden dank aan allen, wier onderwijs ik aldaar heb genoten. In de eerste plaats aan U, Hoogleeraren der philosophische Faculteit! Wat ik aan ieder Uwer in het bijzonder verpligt ben, is meer dan zich hier laat uitdrukken. Uw onderwijs, Uw vriendschappelijken omgang, Uwe liefderijke leiding zal ik nimmer vergeten. Blijft ze mij bij voortduring schenken!

Allermeest breng ik U mijnen dank toe, Hoog Geachte Promotor, Hoog Geleerde MULDER! Dank voor alles, wat Gij, inzonderheid gedurende de beide laatste jaren, voor mij zijt geweest! Dank voor Uwe raadgevingen en hulp, mij bij de bewerking mijner dissertatie bewezen! Onvergetelijk zullen zij mij altijd blijven, de dagen, die ik onder Uwe meer bijzondere leiding doorbragt, onvergetelijk de wensken en raadgevingen, daarbij zoo menigmaal van U ontvangen! O blijf voor mij, wat Gij zoo lang voor mij zijt geweest!

En Gij, Hoog Geleerde Heer J. A. C. OUDEMANS! Zeer

Geleerde Heeren KRECKE, GUNNING, VLAANDEREN, A. C. OUDEMANS en RAUWENHOFF! ook voor Uw onderwijs, vroeger of later genoten, ook voor Uwten vriendschappelijken omgang zij U mijn dank toegebracht!

Ik reken het mij tot eer onder mijne leermeesters ook U te mogen noemen, Zeer Geleerde Heer VAN DOESBURGH! die mij reeds zoo vroegtijdig liefde tot de natuurwetenschappen hebt ingeboezemd, die mijne allereerste schreden op den weg van hare beoefening hebt geleid, en mij ook later, waar ik die behoefde, uwe hulpe niet hebt onthouden. Gij weet, dat ik U daarvoor dankbaar ben; maar het was mij behoefte dit nogmaals uit te spreken!

Ontvang ook mijn dank voor de verschillende voorwerpen, mij voor de bewerking mijner dissertatie toegezonden!

Zoo ook Gij, bekende en onbekende vrienden! die mij boven verwachting van dienst zijt geweest in de verzameling van voorwerpen tot datzelfde doel. Ontvangt daarvoor mijn dank, al kan ik dien U allen niet persoonlijk betuigen!

En Gij, mijne academievrienden! blijft aan mij denken, ook waar wij gescheiden zijn. Uwe vriendschap blijft mij dierbaar. Vaartwel!

INHOUD.

	Pag.
INLEIDING.	1.
HOOFDSTUK I. HISTORISCH OVERZICHT	3.
A. Onderzoekingen omtrent spectra vóór die van KIRCHHOFF en BUNSEN.	3.
B. De onderzoekingen van KIRCHHOFF en BUNSEN.	29.
C. De onderzoekingen omtrent spectra na 1860	36.
Literatuur over het Rubidium en Caesium.	52.
Voorkomen van Lithium en Strontium	57.
Literatuur over het Thallium	59.
HOOFDSTUK II. SPECTRA DER VLAMMEN VAN EENIGE GASSEN	63.
Algemeene opmerkingen over den spectraal-toestel en zijn gebruik.	63.
Spectrum der vlam van hydrogenium.	80.
" " " " kooloxyde.	89.
" " vlammen van koolwaterstoffen	95.
" " vlam van chloroform	103.
" " " " cyan	105.
" " " " ammoniak.	127.
" " " " nitrobenzine	139.
" " " " zwavel	142.
" " " " zwavelwaterstof	143.
" " " " zwavelkoolstof	148.

	Pag.
Spectrum der vlam van zwavelammonium	155.
" " " " hydrogenium vermengd met zoutzuurgas .	159.
" " " " " " " " koolzuur . .	161.
" " " " " " " " zwaveligzuur.	163.
HOOFDSTUK III. ALGEMEENE OPMERKINGEN	165.
HOOFDSTUK IV. SPECTRAAL-ANALYTISCH ONDERZOEK VAN EENIGE	
NEDEBLANDSCHE WATEREN	186.
Methode van onderzoek	192.
Lijst der onderzochte wateren	200.
Opmerkingen omtrent de resultaten van dit onderzoek.	204.
Ketelsteenen	210.
Onderzoek van het Rijnwater op Caesium en Rubidium	220.
Tufkrijt van Maastricht	224.
Mergel van de Lutte	225.
Duinzand van Scheveningen	226.

INLEIDING.

Het jaar 1860 zal in de geschiedenis der wetenschap steeds eene belangrijke plaats blijven bekleeden. De menschelijke geest streeft steeds naar vooruitgang, naar vermeerdering van kennis, maar de mate van dien vooruitgang is voor een deel afhankelijk van de hulpmiddelen, welke beschikbaar zijn. Wordt er plotseling een nieuw hulpmiddel aan den waarnemer geschonken, zoo is daardoor ook het vooruitzicht geopend op snelleren vooruitgang in kennis, op de ontsluiting van enkele der ontelbare geheimen, die de nadenkende mensch rondom zich in de natuur waarneemt.

Zulk een nieuw hulpmiddel werd in het jaar 1860 der wetenschap geschonken door de schoone onderzoekingen van KIRCHHOFF en BUNSEN. De *spectraal-analyse* (de prismatische ontleding van het licht, dat sterk verhitte gas- of dampvormige lichamen uitzenden), door de beide Heidelbergsche hoogleraren in het leven geroepen, heeft een geheel nieuw veld van onderzoekingen geopend, een veld waarop reeds veel is verrigt, waarop nog oneindig veel te verrigten valt.

Gelijk alle hulpmiddelen der wetenschap, zoo laat zich ook dit tot meer dan één doeleinde aanwenden. Door verschillende waarnemers is het reeds gebruikt ter

opsporing van reeds bekende of nog onbekende stoffen aan de oppervlakte onzer planeet; anderen, door theoretische beschouwingen daartoe geleid, hebben het aangewend tot de ontleding van den dampkring der zon en van andere hemelligchamen; weder anderen hebben het gebruikt om door waarneming de kennis van de eigenschappen der gasvormige lichamen uit te breiden, vooral met betrekking tot de werking, die zij op den lichtether of de lichtether op hen uitoefent. Nog zeer weinig is er gebruik gemaakt van de spectraal-analyse ter opsporing van de wetten, die de verbrandings-verschijnselen van gassen beheerschen: wetten, die bestaan, maar nog bijna geheel onbekend zijn. Het laat zich verwachten, dat ook hier het nieuwe middel van onderzoek veel, wat thans nog duister is, eenmaal aan het licht zal brengen. Het is daarom, dat wij ons hebben bezig gehouden met de prismatische ontleding van het licht van eenige vlammen van gassen.

In het eerste hoofdstuk geven wij een beknopt historisch overzicht van de vroegere onderzoekingen omtrent de zichtbare spectra in het algemeen; in het tweede deelen wij onze eigene onderzoekingen mede omtrent de spectra van eenige vlammen; in het derde leiden wij eenige gevolgtrekkingen af uit de door anderen en ons gevondene feiten; in het vierde eindelijk vermelden wij nog eenige eigene spectraal-analytische onderzoekingen omtrent eenige Nederlandsche wateren.



HOOFDSTUK I.

HISTORISCH OVERZIGT.

A. *Onderzoekingen omtrent spectra vóór die van* KIRCHHOFF *en* BUNSEN.

De allereerste kennis omtrent het spectrum van het zonlicht zijn wij verschuldigd aan den grooten NEWTON. Hij was de eerste, die het met aandacht beschouwde, met naauwkeurigheid waarnam, wetenschappelijk bestudeerde. En al is ook veel van hetgeen door den grooten natuuronderzoeker als waarheid werd aangenomen, door latere onderzoekingen als ongegrond en onwaar uit de wetenschap vervallen, toch is er nog menige bijzonderheid omtrent de kleuren van het spectrum, die de wetenschap van onze dagen aan NEWTON te danken heeft. Doch de kennis, door hem in velerlei rigtingen, maar vooral ten opzichte der lichtverschijnselen verspreid, bleef na zijnen dood zeer geruimen tijd op dezelfde hoogte staan. Zulk een' grooten eerbied had men voor het werk van den grooten man, dat gedurende meer dan eene eeuw niemand het waagde, dat werk door verder onderzoek te verbeteren. Van daar een stilstand

in de ontwikkeling onzer kennis omtrent alle lichtverschijnselen, en dus ook ten opzichte van het spectrum, een stilstand, die, wat het laatste punt aangaat, eerst met den aanvang der negentiende eeuw door WOLLASTON werd opgeheven. Deze ontdekte namelijk in 1802 ¹⁾ (zes jaren vóór de ontdekking der polarisatie door MALUS), dat het zuivere zonnenspectrum geen onafgebroken geheel uitmaakt, maar door 5 donkere dwarslijnen doorsneden wordt ²⁾. De ontdekking van WOLLASTON wekte evenwel in den beginne weinig belangstelling, zoo weinig zelfs, dat zij na een dozijn jaren in Duitschland nog niet bekend was geworden. Onafhankelijk van WOLLASTON werd dezelfde ontdekking in 1824 op nieuw door FRAUNHOFER gedaan ³⁾; deze achtte de zaak een meer volledig onderzoek waardig, en door zijne eigene voortreffelijke kunstproducten daartoe in staat gesteld, bragt hij in korten tijd de kennis van dit onderwerp tot op eene voor dien tijd bewonderenswaardige hoogte. Het is daaraan dan ook toe te schrijven, dat de donkere strepen in het zonnenspectrum niet den naam van WOLLASTON, maar dien van FRAUNHOFER hebben vereeuwigd.

Van deze donkere strepen werden er door FRAUNHOFER ongeveer 600 gezien, waarvan hij de meest in het oog vallende met de letters A, B....H onderscheidde;

1) Phil. Trans. 1802, p. 378. — Gilb. Ann. 31, p. 413.

2) WOLLASTON duidde deze donkere strepen aan met de letters B, f, C, g en D. In tegenstelling met de theorie van NEWTON, die 7 kleuren in het spectrum aannam, meende WOLLASTON, dat er slechts 4 waren (rood, geelgroen, blaauw en violet), wier grenzen hij aanduidde door de letters A, B, C, D en E. Het behoeft niet gezegd te worden, dat deze notaties van WOLLASTON thans geheel vervallen zijn.

3) Denkschr. d. Münch. Akad. d. Wiss. f. 1814—1815. Bd. V. — Gilb. Ann. 56, p. 278. — Schumacher's Astron. Abhandl. 1823, Hft. II. p. 16.

340 daarvan bragt hij op eene naauwkeurige teekening over. Op het grootte belang van zijne ontdekking voor eene menigte optische proeven (het bepalen van brekings-indices als anderzius), behoeven wij hier niet te wijzen.

Maar de onvermoeide FRAUNHOFER bleef niet bij het zonnenspectrum staan. Reeds vroeger had hij gevonden, dat de spectra van bijna alle vlammen eene dubbele gele streep van vrij groote intensiteit gemeen hebben ¹⁾. Later toonde hij aan, dat het licht, afkomstig van de maan en van de planeten Venus en Mars, dezelfde donkere strepen bevat als het zonlicht, maar dat eenige vaste sterren, zoo als Sirius, Castor, Pollux, Capella, Betelgeuze en Procyon, deels andere, deels weder dezelfde strepen in haar spectrum vertoonen ²⁾. Hij onderzocht met zijne voortreffelijke prismata het licht der blaaspijpvlam (kaars- of olievlam, met lucht aangeblazen), alsmede dat der gewone electrische vonk, en vond in beide eigenaardige *lichte* strepen.

Na FRAUNHOFER hebben de meeste der zoo even genoemde feiten, benevens nog eenige nieuwe, betrekking hebbende op de kennis der spectra, onderzoekingen van verschillende waarnemers uitgelokt, ofschoon voor het grootste deel eerst geruimen tijd na het onderzoek van FRAUNHOFER. Wij willen ze allen kortelijk doorloopen.

De eerste, die na FRAUNHOFER onze kennis omtrent de spectra een' stap verder bragt, was BREWSTER. Deze deed in 1833 de ontdekking ³⁾, dat, wanneer men zon-

1) Gilb. Ann. 56, p. 269 en 311. — Schum. Astron. Abh. Heft. II. p. 16.

2) Gilb. Ann. 56, p. 308 en 74, p. 374. — Schum. Astron. Abh. Hft. II. p. 43.

3) Phil. Mag. (3). 2, p. 360. — Pogg. Ann. 28, p. 380.

licht of licht eener andere bron, hetwelk een onafgebroken spectrum geeft, door salpeterigzure dampen laat gaan alvorens het op het prisma te laten vallen, men een spectrum verkrijgt, hetwelk een zeer groot aantal regelmatige donkere strepen¹⁾ bevat, welke in duidelijkheid toenemen, naarmate de massa des damp, hetzij door vermeerdering van de dikte der absorberende laag, hetzij door verhooging van temperatuur, grooter wordt. BREWSTER kon van deze donkere strepen er circa twee duizend onderscheiden. Drie jaar later²⁾ toonde hij aan, dat het meerendeel daarvan zamenvalt met donkere strepen in het zonnenspectrum, waarvan hij er meer dan twee duizend zag; tevens leidde hij uit zijne waarnemingen bij hoogen en lagen stand der zon af, dat ten minste eenige der donkere strepen van het zonnenspectrum door absorptie in de atmosfeer onzer aarde ontstaan, iets wat reeds vroeger door JOHN HERSCHEL³⁾ voor waarschijnlijk was gehouden. Aan BREWSTER komt de eer toe, het eerst de uitnemende methode ter vergelijking van de spectra van twee verschillende lichtbronnen aangewend te hebben, om namelijk het licht van beide door dezelfde spleet te laten vallen.

In hetzelfde jaar, waarin BREWSTER zijne ontdekking omtrent de absorptie van NO_4 bekend maakte, vonden MILLER en DANIELL⁴⁾, dat ook de dampen van jodium en bromium dergelijke absorptie-strepen geven als NO_4 , terwijl daarentegen chlorium wel een deel des spectrums absorbeert, doch zonder waarneembare strepen.

1) Donkere strepen, op deze wijze door absorptie ontstaan, zullen wij in het vervolg *absorptie-strepen* noemen.

2) Phil. Mag. (3). 8, p. 364. — Pogg Ann. 38, p. 50.

3) Treat. on Astronomy p. 212.

4) Phil. Mag. (3). 2, p. 381. — Pogg. Ann. 28, p. 386.

Wij willen thans een oogenblik de chronologische volgorde verlaten, en hier melding maken van een' lateren, veel uitvoeriger arbeid van MILLER (1845), omtrent de absorptie van het licht door gassen en dampen ¹⁾. Bij zijn onderzoek kwam hij tot de volgende resultaten:

1. Kleurlooze gassen geven nimmer absorptie-strepen. Dezen regel leidde hij af uit 14 gassen, die hij aan de proef onderwierp, namelijk: O, H, N; NO, NO₂; NH₃; HS, HCl, HJ, CO₂, SO₂; C₂N; etherdamp en damp van chloorzwavel (chloride of sulphur) ²⁾.

2. Het al of niet voorkomen van absorptie-strepen hangt niet alleen af van de kleur; bromiumdamp b. v. geeft zeer vele donkere strepen en de bijna even eens gekleurde damp van wolframchloride geeft er volstrekt geene.

3. De kleur van het gas bepaalt geenszins de plaats der strepen; bij het groene mangaanhyperchloride b. v. liggen de meeste in het groen, bij het roode NO₄ liggen zij voornamelijk in het blaauw en violet.

4. Zoowel enkelvoudige als zamengestelde gassen kunnen absorptie-strepen veroorzaken; en twee enkelvoudige gassen, die ieder voor zich geen strepen geven, doen het soms wel na scheikundige verbinding, b. v. Cl en O, N en O, enz.

5. Soms geven enkelvoudige gassen strepen, maar hunne verbindingen niet, b. v. jodium wèl, maar joodwaterstof niet.

6. Soms vertoonen verschillende oxydatietrappen derzelfde stof dezelfde absorptie-strepen, b. v. ClO₃, ClO₄

1) Phil. Mag. (3). 27, p. 81. — Pogg. Ann. 69, p. 404.

2) Voor waterdamp werd hetzelfde reeds vroeger aangetoond door D. FORBES. Pogg. Ann. 47, p. 593.

en $2\text{ClO}_5, \text{ClO}_3$. (Opmerkelijk is het, dat daarentegen het roodgele ClO volstrekt geen strepen geeft.)

7. De absorptie strepen nemen over het algemeen in aantal en in intensiteit toe, wanneer òf de dikte, òf de digtheid der absorberende laag vermeerderd.

8. De absorptie-strepen vertoonen zich zoowel in gewoon als in gepolariseerd licht.

Wat het tweede punt aangaat, dat namelijk gekleurde gassen niet altijd absorptie-strepen geven, hieromtrent heeft MILLER nog een groot aantal gassen en dampen onderzocht. Hij kon namelijk geen spoor van strepen ontdekken bij de volgende stoffen (alle in gas- of dampvormigen staat):

Chlorium ¹⁾	groengeel.
Zwavel (spec. gew. = 6,6).	geel.
Selenium	geel.
Selenigzuur (SeO_2)	geel.
Onderchlorigzuur (ClO)	geel.
Wolframoxychloride (WClO_2)	rood.
Wolframhyperchloride (WCl_3)	rood.
Ijzerchloride (Fe_2Cl_3)	roodbruin.
Mangaanhyperfluoride (Mn_2Fl_7).	groengeel.
Overmangaanzuur. (Mn_2O_7)	purper.
Indigo	karmosijnrood.
Alizarine	rood.

Wij hebben hierbij in het oog te houden, en MILLER zelf maakt daarop opmerkzaam, dat welligt bij eenige stoffen wèl absorptie-strepen voorkomen, die alleen een krachtiger toestel dan de zijne kan doen ontdekken.

1) ROBIQUET vond dit later voor het chloor bevestigd; hij zegt er van: „Avec le chlore sec il ne se produit pas la plus petite apparence de raies, „même avec un tube de 4,50 mètres de long.” — Compt. rend. 49, p. 607.

Wanneer wij nu het resultaat van MILLER's proeven nog eenmaal zamenvatten, dan kunnen wij het aldus uitdrukken: zeer dikwijls ziet men geen absorptie-strepen waar men ze met regt verwachten zou, en omgekeerd; voor geen enkel geval laat het zich vooruit bepalen. Zijn resultaat is alzoo meer negatief dan positief. En toch laat zich uit zijne proeven menige gewigtige gevolgtrekking afleiden, waarop wij later terugkomen.

In het tweede gedeelte zijner boven aangehaalde verhandeling geeft MILLER nog eene korte beschrijving, van zeer slechte afbeeldingen vergezeld, van de spectra der alcoholvlam gekleurd met koperchloride, boorzuur, strontiaan, kalk en barijt; hij onderzocht ook de spectra van eenige metalen (zink, ijzer, staal, platina, koper, lood, antimonium) in de knalgasvlam, doch zag bij de meeste alleen de bekende gele sodiumstreep. Over de door hem onderzochte spectra der alkaliën spreken wij nog later (pag. 26); wij merken hier slechts aan, dat hij toen reeds, in 1845, op het punt was van de groote ontdekking te doen, die 15 jaren later aan den roem van BUNSEN en KIRCHHOFF nieuwe lauweren heeft toegevoegd.

Wij komen thans tot de geschiedenis der electriche spectra. De eerste, die zich hiermede bezig hield, was WOLLASTON, die er evenwel slechts dit weinige van zegt, nadat hij het spectrum der kaarsvlam beschreven heeft ¹⁾: „When the object viewed is a blue line of electric light, „I have found the spectrum to be also separated into „several images; but the phenomena are somewhat different from the preceding.” Reeds boven hebben wij aangemerkt, dat het spectrum der electriche vonk ook

1) Phil. Trans. 1802, p. 380.

reeds door FRAUNHOFER was waargenomen; deze onderscheidde daarin eene zeer helle groene, eene zwakkere oranje en eene zeer flauwe roode streep, benevens nog vier helle strepen in het blaauw en violet¹⁾. Hij gebruikte de vonk eener gewone electriseermachine, maar geeft de metalen niet op, waartusschen de vonk oversprong. Verder ging hij evenwel niet: hij wisselde de omstandigheden zijner proef niet af en kwam daardoor ook niet verder in kennis.

WHEATSTONE ging een stap verder²⁾: hij gebruikte *verschillende* metalen tot electroden, en vond, dat ieder metaal zijne eigene, kenmerkende strepen geeft; bestaan de electroden uit twee verschillende metalen, dan ziet men de strepen van beide te gelijk. De metalen, die hij onderzocht, waren: zink, cadmium, tin, bismuth, lood en kwik; hij gebruikte de vonk eener gewone electriseermachine, van een' electro-magnetischen toestel en van eene sterke galvanische batterij, die alle drie hetzelfde resultaat opleverden. De vonk van kwik onderzocht hij daarenboven in zeer verdunde lucht en in koolzuur, waaruit hij de gevolgtrekking afleidde, dat de elektrische vonk geen verbrandings-verschijnsel kan zijn; overigens vond hij hierbij niets nieuws. Hij was intusschen tot een zeer gewichtig resultaat gekomen, dat namelijk ieder metaal zijne eigene strepen heeft; hij zegt er van: „the appearances are so different, that by this „mode of examination the metals may be readily distinguished from each other.” — Eerst onlangs zijn omtrent zijne proeven eenige bijzonderheden bekend gemaakt³⁾.

1) Gilb. Ann. 56, p. 311 en 74, p. 374. — Schumacher. Astron. Abhand. Hft. II. p. 44.

2) Phil. Mag. (3). 7, p. 299. (1835). — Pogg. Ann. 36, p. 148.

3) Chem. News. 3. (30 Maart 1861), p. 198.

In 1849 deelde FOUCAULT¹⁾ cenige waarnemingen mede omtrent de spectra van den electricchen licht-boog, waarbij hij een zeer gewigtig feit ontdekte, dat evenwel spoedig in vergetelheid geraakte. Wij bespreken dit later, op pag. 32.

Het onderzoek, dat door WHEATSTONE was begonnen, werd door MASSON op eene voortreffelijke wijze voortgezet en uitgebreid²⁾. Met groote naauwkeurigheid bepaalde hij de strepen van kool, cadmium, antimonium, bismuth, lood, tin, ijzer en zink, en voegde met de camera clara geteekende afbeeldingen aan zijne metingen toe. Maar daarenboven kwam hij bij zijne onderzoekingen tot de ontdekking van een nieuw feit, namelijk dat, wanneer men van electroden verwisselt, niet al de strepen veranderen, maar dat er in de spectra der verschillende metalen gemeenschappelijke strepen voorkomen, die hij aan de dampkringslucht, waarin zijne vonk oversprong, toeschreef. Hij gebruikte de vonk eener gewone electricermachine, voorzien van een' condensator, en breidde verder zijn onderzoek uit over de spectra van het licht des galvanischen strooms in verdunde lucht en in vloeistoffen.

Kort na MASSON deed ook ANGSTRÖM³⁾ onderzoekingen omtrent het electricche spectrum, en wel in de eerste plaats met het licht van wrijvings-electriciteit in verschillende gassen. Wat MASSON reeds voor dampkringslucht had gevonden, vond ANGSTRÖM ook voor andere gassen, namelijk O, CO₂, NO₂, H, C₄H₄ en N bevestigd, dat namelijk het spectrum der electricche

1) L'Institut 17, p. 44.

2) Ann. Chim. et Phys. (3). 31, p. 295. — Verhand. v. d. Holl. Maatsch. v. Wetensch. XI. St. 1. 1854.

3) Pogg. Ann. 94, p. 141.

vonk uit twee elkander overdekkende gedeelten bestaat, waarvan het een zijn oorsprong te danken heeft aan de metaaldeeltjes van de electroden, het ander aan het gas, waarin de vonk overspringt. De strepen der electroden onderscheiden zich daardoor, dat zij bij geringe spanning der electriciteit alleen in de nabijheid der electroden te zien zijn, terwijl de strepen van het gas zich onverzwakt van de eene pool tot de andere voortzetten. Opmerkelijk is het, dat hij in het spectrum van NO_2 de strepen van N en van O vereenigd terugvond. Van de metalen nam hij de spectra waar van lood, tin, zink, cadmium, bismuth, koper, ijzer, kwik, zilver, goud, platina, antimonium en arsenicum; hij vond daarbij, dat enkele metalen een of meer strepen gemeen hebben, iets wat evenwel door onderzoekingen met een krachtiger toestel dan den zijnen bevestigd verdient te worden, alvorens men er eenige gevolgtrekking uit af mag leiden. Belangrijker is het, dat ANGSTRÖM waarnam, dat, wanneer de electroden uit legeringen van twee metalen bestaan, de strepen van beide te gelijk worden gezien. Bij het gebruik van zwavel-metalen als electroden vond hij alleen de strepen van het metaal terug, zoodat hij uit zijne proeven afleidde, dat zwavel, evenmin als carbonium, eigene strepen geeft. Dit laatste resultaat was evenwel onjuist. Dat carbonium een eigen spectrum heeft, was reeds vroeger door MASSON (pag. 11) aangetoond, en werd later door VAN DER WILLIGEN bevestigd; dat ook zwavel eigene strepen in het spectrum geeft, is gebleken door de later te vermelden proeven van SEGUIN.

Na ANGSTRÖM hebben zich nog VAN DER WILLIGEN en PLÜCKER, beide een' geruimen tijd, met het onderzoek der electriche spectra bezig gehouden.

VAN DER WILLIGEN¹⁾ begon met hetzelfde onderzoek, dat reeds door ANGSTRÖM was verrigt, namelijk met eene naauwkeurige plaatsbepaling der gemeenschappelijke strepen in dampkringslucht, koolzuur, zuurstof en waterstof. In de wijze van waarnemen bragt hij evenwel eene groote verbetering aan, door namelijk de wrijvings-electriciteit, die door zijne voorgangers was gebruikt, te vervangen door den stroom van een' Rhumkorffschen inductietoestel. Maar daarenboven beschreef hij de strepen, die aan alle metalen gemeen zijn bij het overspringen der vonk in chloor, welk gas door ANGSTRÖM niet was onderzocht. Ook maakte hij er op opmerkzaam „dat in de verschillende gassoorten bij geringe onzuiverheid door dampkringslucht de karakteristieke strepen der dampkringslucht mede voor den dag komen.” (p. 225.) In het spectrum van NO en van NO₂ vond hij, gelijk ANGSTRÖM voor het laatste reeds had aangetoond, de strepen der dampkringslucht terug.

In zijne tweede verhandeling²⁾ (Nov. 1857) toonde VAN DER WILLIGEN de overeenkomst aan tusschen de strepen van het electriche kool-spectrum en de strepen in het spectrum van koolwaterstofvlammen, die kort te voren door SWAN waren onderzocht. (verg. pag. 23.) Daarop³⁾ nam hij het spectrum waar van de electriche vonk in eenige vloeistoffen, een onderwerp waarmede MASSON zich ook reeds, doch zonder eenig bijzonder gevolg, had bezig gehouden. VAN DER WILLIGEN vond ook hier weder de strepen van het metaal, waaruit de

1) Verslag. en Meded. der Kon. Akad. v. Wetensch. VII. p. 209. — Pogg. Ann. 106, p. 610.

2) Verslag. en Meded. der Kon. Akad. v. Wetensch. VII. p. 267. — Pogg. Ann. 107. p. 473.

3) Verslag. en Meded. der Kon. Akad. v. Wetensch. VII. p. 274.

electroden bestonden, terug, en daarenboven eigenaardige strepen voor de vloeistof of hare ontledingsproducten. In zijne vierde verhandeling ¹⁾ beschreef hij de strepen van zich ontwikkelend hydrogenium, welke hij overeenkomstig vond met die van de gewone vonk in gewoon hydrogenium.

Het was omstreeks dezen tijd, dat er eene nieuwe rigting voor het onderzoek der electriche spectra werd geopend door de schoone kunstproducten van GEISSLER te Bonn. De door dezen vervaardigde buizen, met verschillende gassen en dampen onder zeer geringe drukking gevuld, maakten het mogelijk het electriche licht in bijna luchtledige ruimten waar te nemen. Zoowel VAN DER WILLIGEN als PLÜCKER maakten dan ook verschillende dezer buizen tot het voorwerp van hun onderzoek. Daar evenwel eerstgenoemde ze meer bestudeerde, met het doel het ontstaan van het electriche licht in het zoogenoemd luchtledig te verklaren, laatstgenoemde daarentegen ze vooral gebruikte om de strepen der verschillende gassen zoo naauwkeurig mogelijk vast te stellen, spreken wij hierover zoo aanstonds uitvoeriger. VAN DER WILLIGEN ²⁾ kwam intusschen reeds tot het resultaat, dat bij de vonk in eene zeer verdunde atmosfeer het licht alleen ontstaat door de gloeiende of trillende gasdeeltjes, terwijl de metaaldeeltjes der electroden aan deze trillende beweging geen deel nemen. Het eene van de beide door ANGSTRÖM onderscheidene spectra valt hier dus geheel weg; alleen het spectrum van het gas blijft over.

Veel uitvoeriger nog zijn de onderzoekingen van PLÜCK-

1) Verslag. en Meded. der Kon. Akad. v. Wetensch. VII. p. 362.

2) Verslag. en Meded. der Kon. Akad. v. Wetensch. VIII. p. 32 en 139. — IX. p. 300.

KER omtrent de Geisslersche buizen. In de eerste plaats toonde hij aan ¹⁾, dat, ofschoon de verschillende deelen eener zoodanige buis, naarmate zij naauwer of wijder, digter bij of verder van de electroden verwijderd zijn, voor het bloote oog niet dezelfde kleur vertoonen, toch het spectrum van die verschillende godcelten dezelfde strepen bevat, die alleen hare betrekkelijke intensiteit veranderen, waardoor dus ook het resulterende licht eene andere kleur kan verkrijgen.

PLÜCKER heeft daarop een naauwkeurig en uitvoerig onderzoek in het werk gesteld omtrent de spectra, die verschillende gassen in uiterst verdunden staat geven bij het overspringen der electriche vonk ²⁾. Hij begon met hydrogenium, nitrogenium, koolzuur en oxygenium; het spectrum van dit laatste gas was niet dan met groote moeite te bepalen, daar zoowel bij vrije zuurstof als bij het gebruik van zuurstofhoudende gassen de zuurstof zich bij het doorgaan van den stroom zeer spoedig met het platina der negatieve electrode verbindt. Ook het spectrum van koolzuur is moeilijk regtstreeks te bepalen, daar er zich allengs bij het gebruik van metalen electroden metaal-oxyde op het glas afzet, en het spectrum na eenigen tijd volkomen gelijk is aan dat van kooloxyde. Hij vond verder, dat een mengsel van twee gassen de strepen van beide te gelijk vertoont, en dat hetzelfde plaats heeft bij chemische verbindingen. Zoo zag hij bij NH_3 de strepen van N en van H ³⁾; bij NO , NO_2 (verg. pag. 13) en daarenboven ook bij NO_3 de strepen van N en van O ⁴⁾; bij waterdamp de strepen

1) Pogg. Ann. 104, p. 123. (Maart 1858.)

2) Pogg. Ann. 105, p. 67—83 en 107, p. 497—539 en 638—643.

3) Pogg. Ann. 105, p. 78.

4) Pogg. Ann. 105, p. 81.

van H en waarschijnlijk in den beginne ook die van O¹⁾; bij HCl de strepen van H en van Cl²⁾. Daarop wendde hij zich tot de halogenen (J, Br, Cl), waarbij zich weder dezelfde zwaarigheid als bij het oxygenium voordeed; het gelukte hem evenwel door herhaalde waarnemingen ook van deze de spectra te bepalen, welke onderlinge groote overeenkomst vertoonden³⁾.

In zijne verhandeling van Mei 1859⁴⁾ heeft PLÜCKER de naauwkeurige plaatsbepaling gegeven voor de spectra der volgende stoffen, die alle in Geisslersche buizen werden onderzocht: H, O, N, Hg, Na, J, Br, Cl, SnCl₂, SiCl₃, PhCl₃, CO₂, benevens eenige vlugtige organische verbindingen. Voor de voornaamste strepen geeft hij daarbij de golflengten in het luchtledige op, berekend uit de brekings-indices volgens de benaderingsformule van CAUCHY. Hij deed zijne waarnemingen met één prisma en een' goniometer van BABINET; even als VAN DER WILLIGEN gebruikte hij daarbij een' Rhumkorffschen inductietoestel.

Enkele opmerkingen over de proeven van PLÜCKER mogen wij hier niet achterwege laten. In de eerste plaats is het opmerkelijk, dat onder alle door hem onderzochte spectra dat van hydrogenium uitmunt door zijne groote eenvoudigheid, daar het slechts drie strepen van enkelvoudig licht bevat, terwijl stikstof, zuurstof, koolzuur, enz. vooral het eerste, uiterst zamengestelde spectra geven. Natrium gaf slechts ééne streep, zamenvallende met de streep D van FRAUNHOFER. Zeer

1) Pogg. Ann. 105, p. 81.

2) Pogg. Ann. 107, p. 533.

3) Pogg. Ann. 105, p. 83.

4) Pogg. Ann. 107, p. 497 en p. 638.

opmerkelijk is het nog, dat hij bij de drie onderzochte chloruren 1° de strepen van het chloor, maar daarenboven 2° andere strepen waarnam, die eigen schenen te zijn aan *verbindingen* van het chloor met een der elementen Sn, Si, Ph; vooral was dit duidelijk bij PhCl_3 , daar dit behalve de chloorstrepen nog andere vertoonde, terwijl damp van phosphorus volstrekt geen strepen gaf ¹⁾. Hieruit leidt PLÜCKER alzoo terecht af, dat niet alleen elementen, maar ook zamengestelde lichamen hunne eigene strepen kunnen bezitten. — Eindelijk moeten wij nog wijzen op een zeer gewichtig punt, dat reeds bij de onderzoekingen van VAN DER WILLIGEN voor den dag was gekomen, maar zich op nog veel schooner wijze bij de proeven van PLÜCKER openbaarde, namelijk op de zoo uiterst gevoelige reactie, welke het prismatisch onderzoek van het electriche licht oplevert. Wanneer wij bedenken, dat de inhoud eener Geisslersche buis dikwijls slechts weinige kubiek centimeters bedraagt, dat die beperkte ruimte gevuld is met een gas, hetwelk zich onder eene drukking van slechts weinige millimeters bevindt, dan worden wij in de eerste plaats getroffen door de geringe hoeveelheid stof, die voldoende is om, bij het doorgaan van den electriche stroom, op eene zoo kenmerkende wijze aan ons oog de werkingen te verraden, die zij in hare trillende beweging op de omliggende etherdeeltjes uitoeft, en niet alleen om die te verraden, maar ook om die in eene menigte bijzonderheden aan ons gewapend oog te vertoonen. Maar nog veel grooter wordt onze verbazing, wanneer PLÜCKER ons leert, dat niet alleen de geringe hoeveelheid gas, welke in de zoo beperkte ruimte aanwezig is, zich aldus

1) Pogg. Ann. 107, p. 641.

ontwifelbaar laat herkennen, maar dat ook nog kleine verontreinigingen, uiterst geringe innengselen in dat gas zich ook met even ontwifelbare zekerheid laten aanwijzen. Zoo niet de uiterste zorg in acht is genomen om het ingebragte gas absoluut zuiver te verkrijgen, dan ziet men ook nimmer het zuivere gas-spectrum, maar de strepen der innengsels vertoonen zich mede met meerder of minder intensiteit. Een uiterst gering spoor van vochtigheid brengt dadelijk de strepen van hydrogenium weder te voorschijn; een innengsel van dampkringslucht verraadt zich dadelijk door de eigenaardige stikstofstrepen. Stellen wij ons eens, om de gedachten te bepalen, een gedeelte eener Geisslersche buis voor van 1 □ mm. doorsnede en 10 mm. lengte; dit gedeelte is voorzeker voldoende om het spectrum van het ingesloten gas waar te nemen. Zij dit gas stikstof en bevinde het zich onder de drukking van $\frac{1}{100}$ atmosfeer. Nu weegt 1 liter stikstof onder de gewone drukking 1,25 gram, en dus 10 kub. mm. 0,000 0125 gram; onder de drukking van $\frac{1}{100}$ atmosfeer bedraagt dit 0,000 000 125 gram. Bevat de stikstof nu b. v. 1 percent van een ander gas, dat zich op deze wijze nog laat waarnemen, dan blijkt het dat daartoe slechts noodig is: 0,000 000 001 25 gram ¹⁾. De gevoeligheid der reactie is voorzeker voor verschillende gassen zeer verschillend, en de bovengenoemde getallen zijn voor een deel willekeurig aangenomen; maar zooveel blijkt er toch uit, dat de gevoeligheid dezer reactie enorm groot is, en dat zij die van alle in dien tijd bekende reac-

1) Doet men dezelfde berekening voor eene Geisslersche buis van 1 □ m.m. doorsnede en 10 m.m. lengte, gevuld met hydrogenium, en neemt men dat hydrogenium onder eene drukking van $\frac{1}{1000}$ atmosfeer, dan vindt men, dat voor dit gas slechts noodig is 0, 000 000 0009 gram.

tieven zeer verre overtreft. PLÜCKER overdreef het dus geenszins, toen hij bij het begin van zijn onderzoek schreef, dat op deze wijze nog „Bruchtheile der Tausendtheile eines Milligrams”¹⁾ van een gas konden worden aangetoond.

Doch keeren wij tot de proeven van VAN DER WILLIGEN terug. Hij was de eerste, die zijne aandacht ook op de electriche spectra der *alkali-metalen* vestigde²⁾, en daarbij vond, dat, ofschoon de chloruren wegens hunne meerdere vlugtigheid daartoe in het algemeen het geschiktst zijn, echter ook andere verbindingen de strepen van de metalen vertoonen, die daarin aanwezig zijn. Zijne methode bestond daarin, dat hij de platina-electroden door eene doelmatige inrigting telkens met de oplossing van het zout bevochtigde. Zoo bepaalde hij met naauwkeurigheid de vrij zamengestelde spectra van chloorcalcium en chloorstrontium. Bij chloorlithium vond hij ééne roode streep, bij chloornatrium ééne gele, bij chloormagnesium eene dubbele groene en eene enkelvoudige blaauwe; bij chloorkalium nam hij geen strepen waar. — Jammer is het, dat hiermede de onderzoekingen van VAN DER WILLIGEN omtrent de electriche spectra der metalen eindigen! behalve hare theoretische waarde toch had VAN DER WILLIGEN er ook reeds dat gebruik van gemaakt, waartoe zij noodzakelijk voeren moeten, namelijk het herkennen der elementen en het beproeven van de zuiverheid der gebruikte stoffen.

Alvorens van de electriche spectra af te stappen, moeten wij ten slotte nog vermelden, dat DESPRETZ³⁾,

1) Pogg. Ann. 104, p. 123.

2) Verslag. en Meded. der Kon. Akad. v. Wetensch. VIII. p. 203. Verg. VII. p. 217.

3) Compt. rend. 31, p. 413.

tijdens* zijn onderzoek omtrent het voortbrengen van hooge temperaturen door middel van den galvanischen stroom, aantoonde, dat de plaats der strepen in het spectrum eener electrische vonk niet verandert, hetzij men eene batterij gebruikt van 100, of van 600 elementen achter elkander, of wel van 600 elementen, gerangschikt aan 6 rijen ieder van 100. De plaats der strepen is dus althans binnen zekere grenzen onafhankelijk van de stroomsterkte.

Ten opzichte van de geschiedenis van het zichtbare deel des spectrums blijven ons thans nog slechts de *natuurlijke* en de *gekleurde vlammen* over. Door *natuurlijke* vlammen verstaan wij hier de vlammen van gassen of koolwaterstoffen, zonder eenig kleurend innengsel; met *gekleurde* vlammen bedoelen wij de zoodanige, die door het inbrengen van eenig metaalzout eene andere kleur hebben verkregen.

Wat de eerste aangaat, hieromtrent zijn wij weder de eerste waarnemingen aan WOLLASTON verplicht, die, na over het zonnenspectrum gehandeld te hebben, zich aldus uitdrukt¹⁾: „By candle light, a different set of „apparences may be distinguished. When a very narrow „line of the blue light at the lower part of the flame is „examined alone, in the same manner, through a prism, „the spectrum, instead of appearing a series of lights „of different hues contiguous, may be seen divided into „5 images, at a distance from each other. The 1st is „broad red, terminated by a bright line of yellow; the „2d and 3d are both green; the 4th and 5th are blue.”

Ook FRAUNHOFER hoeft, gelijk wij boven reeds vermeld hebben, de spectra van verschillende vlammen

1) Phil. Trans. Lond. 1802, p. 380.

(kaarslicht, olielicht, de vlam van H, van alkohol, enz.) onderzocht; hij deed dit bepaaldelijk met het doel om een spectrum te vinden, waarin zich een of meer vaste punten duidelijk onderscheidden, ten einde met meer zekerheid brekings-index en dispersie bij zijne verschillende glassoorten te kunnen bepalen. Hij vond dan ook, hetgeen wij reeds vermeld hebben (pag. 5), dat in alle vlammen eene dubbele gele streep door groote helheid uitmunt, welke juist zamenvalt met de dubbele donkere streep D van het zonnenspectrum. Voorts vond hij, dat sommige vlammen nog andere helle strepen in haar spectrum vertoonen; onder anderen zegt hij ¹⁾: „Das spectrum, welches von dem Lichte einer Flamme entsteht, die mit einer Blasröhre angeblasen wird, enthält mehrere ausgezeichnet helle Linien.“

De eerste onderscheiding tusschen de spectra van de verschillende gedeelten der vlam vinden wij gemaakt in 1834 door FABIAN VON WREDE ²⁾. Deze merkte op, dat het buitenste, weinig lichtende omhulsel eener kaarsvlam slechts homogeen (oranje-geel) licht bevat; het binnenste, sterk lichtende gedeelte geeft daarentegen licht van alle golflengten, terwijl het onderste, blaauwe deel der vlam alleen groen, blaauw en violet bevat, „aber daneben,“ laat hij er op volgen, „finden wir drei ganz deutliche und regelmässige liegende Maxima.“

Dezelfde onderscheiding van drie spectra naar de verschillende deelen der kaarsvlam werd ook in 1843 door MATTHIESSEN ³⁾ gemaakt; het eene, onafgebrokene schrijft hij teregt aan de gloeiende kooldeeltjes toe, maar min-

1) Gilb. Ann. 74, p. 374.

2) Pogg. Ann. 33, p. 374.

3) Compt. rend. 16, p. 1081.

der juist is het, dat hij de beide andere aan het verbrandende CO en aan het verbrandende H afzonderlijk toeschrijft.

In 1848 maakte DRAPER een meer uitvoerig onderzoek bekend omtrent de spectra van verschillende vlammen ¹⁾. In de blaaspijpvlam (kaars- of olievlam met lucht aan-geblazen) onderscheidde hij, even als WOLLASTON, 5 maxima of lichte strepen, en voorts beschreef hij de spectra der vlammen van knalgas, cyan in lucht en cyan in zuurstof, kooloxyde, alcohol, olie in lucht en olie in zuurstof. Maar DRAPER'S proeven hebben onze kennis slechts weinig vermeerderd, daar hij ze geheel en al inrigtte om eene door hem voorgestelde theorie aangaande het verbrandingsproces in de vlam te bevestigen, eene theorie welke op onjuiste gronden steunde en ook sinds lang wederlegd is ²⁾.

1) Phil. Mag. (3). 32, p. 100.

2) DRAPER'S theorie omtrent de vlam is deze. Hij nam aan, dat de vlam bestaat uit een groot aantal concentrische, kegelvormige, verschillend gekleurde omhulsels, van welke het binnenste alleen rood, het daarop volgende oranje, en het buitenste slechts violet licht zou uitzenden. Deze theorie beruste op de volgende proeven. Hij stelde spleet en brekenden kant van het prisma in horizontale rigting voor de vlam op, waardoor hij iedere horizontale doorsnede der vlam afzonderlijk kon analyseren; nu meende hij te zien, dat zijn spectrum van het rood naar het violet allengs in breedte toenam, hetgeen hij verklaarde door de toenemende grootte der verschillend gekleurde ringen, waaruit die horizontale doorsnede zou bestaan. Dat de buitenste ring violet, de binnenste alleen rood licht zou uitzenden, vond hij zeer natuurlijk, daar hij meende, dat in het buitenste omhulsel, waar een overmaat van zuurstof kan toetreden, ook de chemische werking het sterkst moet zijn; terwijl in het midden der vlam, waar slechts weinig zuurstof voorhanden is, slechts eene zwakke chemische werking plaats heeft en dus ook alleen rood licht kan worden uitgezonden. De donkere tusschenruimten in het spectrum der cyanvlam verklaarde hij door de conische omhulsels, die geheel met de aan de verbranding geen deel nemende stikstof zouden gevuld zijn. De onjuistheid zijner redenering is echter duidelijk;

In 1856 eindelijk kwam WILLIAM SWAN met een' uitvoerigen arbeid over de spectra van koolwaterstofvlammen te voorschijn ¹⁾, een arbeid, die nieuwe en schoone zaken aan het licht heeft gebragt. Hij vond namelijk, dat al de door hem onderzochte stoffen, hetzij zij CrHs, of wel CrHsOt tot algemeene formule hebben, bij verbranding steeds hetzelfde spectrum vertoonen, mits men bij koolstofrijke lichamen de voorzorg gebruike, in de vlam zooveel lucht of zuurstof te blazen, dat er zich geen vaste kooldeeltjes afscheiden, welke, in de vlam gloeiend wordende, steeds een onafgebroken spectrum geven. Het constante spectrum nu dezer koolwaterstofverbindingen werd door SWAN met de uiterste naauwkeurigheid bepaald en afgebeeld, en vervolgens met het zonnenspectrum vergeleken. De arbeid, door SWAN verrigt, is met zulk eene zorgvuldigheid ten uitvoer gebragt, dat men, wat het spectrum van koolwaterstofvlammen aangaat, in den eersten tijd geene groote vermeerdering van kennis te wachten heeft.

Drie jaren na de bekendmaking van den arbeid van SWAN deed BOBIQUET ²⁾ in de Fransche Academie nog eenige mededeelingen over ten deele reeds bekende zaken, onder andere ook over het spectrum van het blaauwe licht in het onderste gedeelte der kaarsvlam, d. i. de door SWAN onderzochte koolwaterstofvlam.

Wat de *gekleurde* vlammen aangaat, reeds sedert lan-

niet daar waar de meeste zuurstof is, is de chemische werking het grootst, maar daar waar de verhouding tusschen zuurstof en brandstof de gunstigste is. En wat zijne grondproef aangaat, dat men bij de genoemde inrigting een schuins toeloopeud spectrum zou verkrijgen, dit is later gebleken volkomen onwaar te zijn.

1) Edinb. Phil. Trans. 21, p. 411. — Pogg. Ann. 100, p. 306.

2) Compt. rend. 49, p. 606.

gen tijd was het bekend, dat sommige metaalzouten aan de kleurlooze vlam van aethyl-alkohol, methyl-alkohol, enz. de eene of andere kleur mededeelen, dat b. v. sodazouten de vlam geel kleuren, barijtzouten groen, en deze kleuring der vlam leverde in vele gevallen een zeker kenmerk op ter onderscheiding van verschillende stoffen, voornamelijk van alkaliën en alkalische aarden, een middel, dat zeer in bruikbaarheid en gevoeligheid toenam, toen CARTMELL¹⁾ daarbij het gebruik van gekleurde glazen invoerde. Maar het gebruik van het prismatisch geanalyseerde licht dezer gekleurde vlammen als chemisch reactief behoort geheel en al tot het laatste twecetal jaren. En evenwel hebben ook reeds in vroeger tijd verschillende waarnemers spectra van deze gekleurde vlammen ontworpen. BREWSTER²⁾ nam waar, dat in het spectrum der vlam van verdund alcohol eene gele streep van enkelvoudig licht voorkomt. TALBOT³⁾ zag het eerst (1826) dezelfde gele streep in het spectrum der alcoholvlam, met keukenzout bedeed, en gaf dit middel aan ter verkrijging van monochromatisch licht; dezelfde gele streep zag hij ook in het licht van brandende zwavel, en hij nam waar, dat, wanneer zwavel met salpeterzure potasch wordt verbrand, in het licht daarvan daarenboven eene roode streep voorkomt. Reeds in 1827 schreef HERSCHEL, bij de behandeling van het kleurend vermogen van sommige zouten⁴⁾:

„Thus it will be found that, in general,

1) Phil. Mag. (4). 16.

2) Edinb. Phil. Journ. 1824, p. 120. — Pogg. Ann. 2, p. 98; zie ook Pogg. Ann. 16, p. 379.

3) Brewster. Journ. of sc. 1826. p. 77 — Zie Chem. News. 3, p. 261. De waarneming van TALBOT is een bewijs dat zijn zwavel sodium bevatte.

4) Herschel. On Light. p. 438, Art. 524.

„Salts of soda give a copious and purely homogeneous yellow;

„Salts of potash give a beautiful pale violet;

„Salts of lime give a brich red, *in whose spectrum a yellow and a bright green line are seen;*

„Salts of strontia give a magnificent crimson. *If analysed by the prism two definite yellows are seen, one of which verges strongly to orange, etc.*” — en in ecne privaats-mededeeling aan QUÉTELET (1829) zegt HERSCHEL nog van het strontiumspectrum¹⁾:

„La flamme des feux rouges (red fire) qu'on emploie au théâtre (on la produit en brûlant du nitrate de strontiane), présente deux teintes rouges brillantes. Le spectre qu'elle forme au moyen du prisme, offre de nombreuses solutions de continuité; mais la circonstance la plus remarquable est la formation d'une ligne extrêmement brillante d'un bleu vif et absolument distincte de tout le reste.”

Van wie deze spectrum-waarnemingen afkomstig zijn, vermeldt HERSCHEL niet in het bijzonder; hij zegt alleen (p. 437):

„DR. BREWSTER, MR. TALBOT, and others, have examined these phenomena with attention,” en niet ten onregte laat hij hierop volgen: „*but the subject is not exhausted, and promises a wide field of curious research.*” Hoe onvolkomen intusschen de wijze van proefneming toen nog was, kan blijken uit de volgende woorden, waarin HERSCHEL de „most familiar and most efficacious manner” beschrijft, waarop men deze verschijnselen kan waarnemen²⁾: „Take a piece of packthread, or a

1) Corr. math. et phys. par Quételet 5, p. 254.

2) Herschel. On Light. p. 438.

„cotton thread, which (to free it from saline particles)
 „should have been boiled in clean water, and having
 „wetted it, take up on it a little of the salt to be exa-
 „mined in fine powder, or in solution. Then dip the
 „wetted end of it into the cup of a burning wax candle,
 „and apply it to the exterior of the flame, not quite
 „in contact with the luminous part, but so as to be
 „immersed in the cone of invisible but intensely-heated
 „air which envelopes it. Immediately an irregular sput-
 „tering combustion of the wax on the thread will take
 „place, and the invisible cone of heat will be rendered
 „luminous, with that particular coloured light, which
 „characterises the saline matter employed.”

Weinig naauwkeuriger was de, overigens op zich zelf staande waarneming van VON WREDE (1834), omtrent het spectrum der met koperchloride groen gekleurde alcoholvlam ¹⁾.

In 1845 maakte MILLER (verg. pag. 9) de spectra dezer gekleurde vlammen tot een onderwerp van uitvoeriger onderzoek ²⁾. Ongelukkig was zijne wijze van proefneming niet geschikt om tot een juist resultaat, tot de onthulling van verborgen waarheden te leiden. Hij gebruikte vooreerst eene alcoholvlam met eene pit van *boomwol*, („a common cotton wick”) iets wat reeds van zelf nimmer zuivere spectra kan geven, daar er wel nimmer boomwol zonder anorganische bestanddeelen heeft bestaan. In de tweede plaats is het zeer te betwijfelen, of de door hem gebruikte zouten (NO_5 , SrO , CaCl , BaCl , NaCl , CuCl , BO_3) ³⁾ wel op chemische rein-

1) Pogg. Ann. 33, p. 375.

2) Phil. Mag. (3). 27, p. 89. — Pogg. Ann. 69, p. 414.

3) De afbeelding Fig. 11. is niet, zooals in Pogg. Ann. 69, p. 415 staat, van NaCl , maar van CaCl , gelijk blijkt uit het verband en uit

heid aanspraak mogten maken; althans naar zijne afbeeldingen te oordeelen was dit geenszins het geval. Aan deze omstandigheden is het toe te schrijven, dat de arbeid van MILLER niet die vruchten gedragen heeft, welke hij, bij wat meerder voorzorg, zoo goed had kunnen voortbrengen.

Behalve de genoemde waarnemingen vinden wij nog hier en daar enkele op zichzelf staande proeven vermeld, waaruit blijkt, dat de spectra der met metaalzouten gekleurde vlammen ook nu en dan de aandacht tot zich trokken. Daarenboven blijkt het daaruit, dat reeds voor langen tijd de feiten bekend waren, die in 1860 BUNSEN en KIRCHHOFF tot hunne glansrijke ontdekking voerden. BREWSTER deelde in 1850 nog eenige waarnemingen mede omtrent de spectra van nitras potassae op gloeiende kolen geworpen, en van nitras strontianae in de alcoholvlam gebragt. Maar van veel meer belang is eene mededeeling van TALBOT van nog veel vroeger tijd, omtrent de spectra van lithia en strontiaan. Wegens het belang der zaak laten wij zijne mededeeling hier woordelijk volgen ¹⁾:

„Lithia and strontia are two bodies characterized by
 „the fine red tint which they communicate to flame.
 „The former of these is very rare, and I was indebted
 „to my friend Mr. FARADAY for the specimen which I
 „subjected to prismatic analysis. Now it is difficult to
 „distinguish the lithia red from the strontia red by the
 „unassisted eye. But the prism displays between them
 „the most marked distinction that can be imagined.

den oorspronkelijken Engelschen tekst, waar duidelijk staat: *chloride of calcium*.

1) Phil. Mag. (3), 4, p. 114. — Pogg. Ann. 31, p. 592.

„The strontia flame exhibits a great number of red
 „rays well separated from each other by dark intervals,
 „not to mention an orange, and a very definite bright
 „blue ray. The lithia exhibits one single red ray. Hence
 „I hesitate not to say that optical analysis can distinguish
 „the minutest portions of the two substances from each other
 „with as much certainty, if not more, than any other known
 „method.”

De laatste volzin vooral is merkwaardig, en dit werd geschreven in 1834, alzoo 26 jaren voordat BUNSEN en KIRCHHOFF op den gelukkigen inval kwamen de spectra der alkali-metalen andermaal naauwkeurig te onderzoeken. Men moet inderdaad verwonderd staan, dat gedurende zoo langen tijd niemand op de gedachte kwam om het gevondene onderscheidingsmiddel toe te passen op de praktijk. De feiten waren bekend, maar niemand deed er zijn voordeel mede. VAN DER WILLIGEN schreef nog in 1858 ¹⁾: „De streep van lithium zoowel als die van sodium kan men ook in de vlam waarnemen, door eene kleine hoeveelheid der oplossing op een platina-draad aan haar prijs te geven.” Maar niemand dacht er aan, dit reactief in praktijk te brengen, niemand dacht er aan, dit ook op de overige alkaliën en alkalische aarden toe te passen, in weerwil dat SWAN nog in 1856 op de uiterst geringe hoeveelheid natrium opmerkzaam maakte, die voldoende is om de karakteristieke gele streep te voorschijn te doen treden ²⁾. Men bleef aan de oude reactieven hangen; het nieuwe beproefde men niet. Wel werd hier het gezegde van den hoogleeraar MULDER bevestigd: „Zóó zijn wij sla-

1) Verslag. en Meded. der Kon. Akad. v. Wetensch. VIII. p. 208.

2) Edinb. Phil. Trans. 21, p. 413. — Pogg. Ann. 100, p. 311. — Zie ook Phil. Mag. (4). 20, p. 173.

„ven der gewoonte, ook in de wetenschap" ¹⁾). Een geniale blik, de greep eener erkende meesterhand op het gebied van scheikunde en physica, als die van BUNSEN en van KIRCHHOFF, was er noodig om de wetenschappelijke wereld van hare oude gewoonte af te rukken, maar was ook voldoende, om haar het nieuwe middel van onderzoek met opene armen te doen ontvangen.

B. *De onderzoekingen van KIRCHHOFF en BUNSEN.*

Met het jaar 1860 brak er een nieuw en glansrijk tijdperk van de geschiedenis der spectra aan. Naauwelijik waren er eenige maanden van dit jaar verstreken, of KIRCHHOFF en BUNSEN ²⁾ maakten de resultaten bekend hunner uitvoerige onderzoekingen omtrent de spectra van eenige gekleurde vlammen, van vlammen, die door het inbrengen van een potasch-, soda-, lithia-, kalk-, strontiaan- of barytzout gekleurd zijn. Als het meest geschikte middel om deze spectra waar te nemen, gebruikten zij de naar den uitvinder alzoo genoemde Bunsensche gasvlam, waarin zij het metaalzout aan een dunnen platinadraad bragten. Met groote naauwkeurigheid werden deze spectra door hen afgeteekend, nadat zij eene buitengewone zorg hadden aangewend om de gebruikte stoffen in den grootst mogelijken staat van zuiverheid te verkrijgen. De alzoo met chloorverbindingen verkregen spectra vergeloken zij met de spectra,

1) G. J. Mulder. *Scheik. Verh. en Onderz.* II. p. 213.

2) *Pogg. Ann.* 110, p. 161. — *Erdm. Journ.* 80, p. 449. — *Ann. Chim. et Phys.* (3). 62, p. 452. — *Phil. Mag.* (4). 20, p. 89. — *Ann. Chem. u. Pharm.* 18, p. 349. (Verkort).

welke men verkrijgt, wanneer men de bromuren, joduren, oxyhydraten, de zwavelzure en de koolzure zouten van ieder der genoemde metalen in de kleurlooze gasvlam brengt en vonden die steeds dezelfde; maar daarenboven toonden zij aan, dat de plaats der strepen of lichtmaxima, die in deze spectra voorkomen, althans binnen zekere grenzen, onafhankelijk is van de temperatuur der vlam, zoo als bleek, om slechts de beide door hen gebruikte uitersten te noemen, bij het gebruik van de zwavelvlam, wier temperatuur 2000° , en van de knalgasvlam, wier temperatuur bijna 7000° bedraagt ¹⁾. Eindelijk vonden zij volkomen dezelfde strepen terug in het spectrum van het licht der electriche vonk, overspringende tusschen twee stukjes van elk der genoemde metalen ²⁾.

Op deze spectraal-strepen werd door KIRCHHOFF en BUNSEN eene methode van kwalitatieve analyse gegrond, welke in hunne handen reeds dadelijk rijke vruchten opleverde. De door hen voorgestelde en ingevoerde wijze van analyseren onderscheidt zich van alle andere me-

1) Over de temperatuur dezer vlammen spreken wij nader in het III Hoofdstuk.

2) Eene afbeelding van de plaats dezer strepen ziet men op Plaat I. Zij is een eenigzins vergrootte afdruk van de plaat in Fresenius Qual. Anal. 3^{de} Aufl., en bevat de spectra van Cs, Rb, K, Na, Li, Sr, Ca en Ba; de plaat van FRESSENIUS verschilt van de oorspronkelijke teekening van KIRCHHOFF en BUNSEN alleen door de aanwezigheid eener blaauwe streep in het calcium-spectrum. (Zie Erdm. Journ. 85, p. 394 en Ann. Chim. et Phys. (3). 62, p. 468. Note). — Het niet voorkomen dezer streep op de vroegere teekeninge deed in 1861 F. W. en A. DUPRÉ besluiten tot het aanwезen van een nieuw, onbekend element (Phil. Mag. (4). 21, p. 86), in een welwater uit Londen. Hunne dwaling kwam echter spoedig aan het licht (Chem. News. 3, p. 129; Phil. Mag. (4). 21, p. 239).

Wij hebben hierbij gevoegd eene afbeelding van het thalliumspectrum; zie pag. 36.

thoden door hare verbazende gevoeligheid, welke van soda zelfs $\frac{1}{300000}$ milligram doet onderscheiden. Hierdoor werd het in de eerste plaats mogelijk de bekende alkaliën en alkalische aarden aan te toonen in stoffen, waarin zij in zoo geringe hoeveelheid voorkomen, dat zij tot dusverre aan het scheikundig onderzoek waren ontsnapt; het bleek alzoo, voornamelijk bij lithia en strontiaan, dat deze stoffen veel algemeener in de natuur verbreed zijn, dan men tot dusver had gemeend. Maar in de tweede plaats, nog eene andere ontdekking was de vrucht van de nieuwe, door de uitvinders met zooveel schranderheid aangewende methode. Zij oordeelden, en zoo als de uitkomst geleerd heeft, niet ten onregte, dat het mogelijk was, dat er op de aardkorst elementen voorkomen, die in de onderzochte stoffen nergens genoegzaam opgehoopt zijn om door de gewone reactieven onderscheiden te kunnen worden, maar die door het nieuwe middel van onderzoek welligt zouden kunnen worden aangetoond. Eene eerste poging, te dien einde met zooveel scherpzinnigheid door hen in het werk gesteld, werd dan ook met een dubbel gelukkigen uitslag bekroond: twee nieuwe elementen, beide tot de groep der alkaliën behorende, werden ontdekt en reeds spoedig daarop in verschillende stoffen aangetoond; hunne namen (caesium en rubidium), gekozen naar de kleur hunner merkwaardigste spectraal-strepen, zijn niet ongeschikt om de glansrijke geschiedenis hunner ontdekking te vereeuwigen.

In eene tweede verhandeling ¹⁾ beschreef BUNSEN de

¹⁾ Pogg. Ann. 113, p. 337. — Ann. Chim. et Phys. (3). 64, p. 257. — Phil. Mag. (4). 22, p. 329 en p. 498. — Erdm. Journ. 85, p. 65. (Verkort). — Ann. Chem. u. Pharm. 119, p. 107. (Verkort).

eigenschappen dezer nieuwe metalen en hunner verbindingen, met de bepalingen hunner equivalent-gewigten, doch daar dit minder tot ons tegenwoordig onderwerp behoort, blijven wij hierbij niet stilstaan.

Intusschen was, tijdens het onderzoek van KIRCHHOFF en BUNSEN, een nieuw feit aan het licht gekomen, betreffende het verband tusschen emissie en absorptie van licht. KIRCHHOFF vond namelijk, dat, wanneer men licht, hetwelk op zich zelf een onafgebroken spectrum geeft (het Drummondsche kalklicht, een wit gloeiende platinadraad, enz.) door eene sodavlam ¹⁾ laat gaan alvorens het op het prisma te laten vallen, men een spectrum verkrijgt, hetwelk in het geel eene dubbele *donkere* streep bevat, juist op dezelfde plaats, waar de sodavlam alleen eene dubbele *lichte* streep geeft. Het bleek alzoo, dat de gloeiende damp van het sodium, (of der sodiumverbinding), welke op zich zelf de eigenschap bezit het genoemde gele licht uit te zenden, ook de eigenschap heeft datzelfde gele licht bij doorvalling te absorberen ²⁾. Wat KIRCHHOFF bij de gele streep van

1) Eene alcoholvlam of gasvlam, waarin keukenzout gebragt is.

2) Hetzelfde feit was reeds 11 jaren vroeger door FOUCAULT ontdekt, maar deze had er geene gevolgtrekkingen uit afgeleid; niemand schijnt gedurende 11 jaren aan de ontdekking van FOUCAULT gedacht te hebben. Ook KIRCHHOFF droeg er, toen hij zijn onderzoek begon, geen kennis van. — Zie hier de woorden waarmede FOUCAULT zijne waarneming beschrijft. (L'Institut 17, p. 44. — 7 Févr. 1849). Hij hield zich bezig met onderzoekingen omtrent het electrische koollicht; in het spectrum daarvan zag hij eene groote menigte helle strepen, en daaronder eene dubbele gele van zeer groote intensiteit. Ten einde te onderzoeken of deze zamenviel met de streep D in het zonnenspectrum, liet hij de beide spectra (van het kool- en van het zonlicht) op elkander vallen, en nam daarbij volkomen coincidentie waar. Hij laat nu volgen (l. c. p. 45): „Ce procédé d'investigation m'a fourni matière à quelques observations inattendues. Il m'a d'abord prouvé l'extrême transparence de l'arc qui ne porte à la lumière

het sodium gevonden had, beproefde hij ook bij de roode streep van het lithium, en vond ook hier dezelfde absorptie. Hieruit leidde hij de gevolgtrekking af, dat de Fraunhofersche strepen in het zonnespectrum, voor zoover zij niet het gevolg zijn van absorptie in de aard-sche atmosfeer, haar ontstaan te danken hebben aan de aanwezigheid van die stoffen in de zonne-atmosfeer, welke in het spectrum eener vlam op dezelfde plaats *lichte* strepen voortbrengen. Daar nu de gele sodium-streep volkomen zamenvalt met de Fraunhofersche streep D, besloot hij hieruit tot de aanwezigheid van sodium-damp in de atmosfeer der zon. Om dezelfde reden

„solaire qu'une ombre légère; il m'a montré que cet arc, placé sur le trajet
 „d'un faisceau de lumière solaire, absorbe les rayons D, en sorte que
 „la dite raie D de la lumière solaire se renforce considérablement quand
 „les deux spectres sont exactement superposés. Quand, au contraire, ils
 „débordent l'un sur l'autre, la raie D apparaît plus noire qu'à l'ordinaire
 „dans la lumière solaire et se détache en clair dans le spectre électrique,
 „ce qui fait qu'on juge facilement de leur parfaite coïncidence. Ainsi l'arc
 „nous offre un milieu qui émet pour son propre compte les rayons D, et
 „qui, en même temps, les absorbe lorsque ces rayons viennent d'ailleurs. —
 „Pour faire l'expérience d'une manière plus décisive encore, j'ai projeté sur
 „l'arc l'image réfléchie d'une des pointes incandescentes de charbon, qui,
 „comme tous les corps solides en ignition, ne donne pas de raie, et dans
 „ces circonstances la raie D m'est apparue comme dans la lumière solaire.” —
 Verder laat FOUCAULT volgen (l. c. p. 45): „Passant alors à l'examen
 „des arcs fournis par d'autres matières, j'ai presque constamment trouvé
 „la raie positive et à sa place, et j'ai constaté qu'elle coïncide exacte-
 „ment aussi avec la raie brillante de la flamme de la bougie. Quand on
 „emploie comme pôles des métaux qui ne font apparaître que faiblement
 „cette raie D, comme le fer et le cuivre, on peut toujours la faire
 „revivre avec une intensité extraordinaire en les touchant avec la potasse,
 „la soude ou l'un des sels formés de chaux ou de l'une de ces bases.”

Dit laatste is opmerkelijk van wege de algemeene verbreiding van het sodium: FOUCAULT gebruikte *potasch* en *kalk* om de *sodium*-streep te zien.

Andere waarnemingen omtrent spectra heeft FOUCAULT niet bekend gemaakt.

besloot hij uit het zamenvallen der Fraunhofersche strepen A en B met lichte strepen in het kalium-spectrum tot de aanwezigheid van kaliumdamp, en, omdat de helle, roode lithium-streep niet zamenvalt met eene Fraunhofersche streep, tot de afwezigheid van lithium in de atmosfeer der zon. Hij had alzoo het middel gevonden om de atmosfeer, niet alleen van de zon, maar ook van andere hemelligchamen, chemisch te analyseren. Reeds in Oct. 1859 maakte hij deze ontdekking bekend ¹⁾.

Weinige maanden later (Jan. 1860) leidde KIRCHHOFF deze omkeering der spectra, deze verandering der *lichte* strepen in *donkere*, ook uit theoretische beschouwingen af ²⁾. Experimenteel werd zij daarop door KIRCHHOFF en BUNSEN nog aangetoond voor de helste strepen van K, Ca, Sr en Ba ³⁾.

Intusschen vatte KIRCHHOFF volgens het genoemde beginsel de analyse der zonne-atmosfeer op eene veel grootere schaal op. Met behulp van 4 prismata, waardoor hij eene afwijking van bijna 180° verkreeg, en een' kijker met 40 malige vergrooting ontwierp hij een uitgebreid zonnenspectrum, waarin zich een zeer groot aantal donkere lijnen vertoonden. Door de bovenste helft der spleet, door welker onderste helft het zonlicht inviel, liet hij het licht eener electrische vonk invallen, overspringende tusschen electroden van het te onderzoeken metaal. Op deze wijze kon met het grootste gemak en de grootste zekerheid worden uitgemaakt, of de lichte strepen van het metaal zamenvallen met donkere strepen

1) Monatsber. d. Berl. Acad. Oct. 1859. — Pogg. Ann. 109, p. 148.

2) Pogg. Ann. 109, p. 275. — Ann. Chim. et Phys. (3). 62, p. 160. — Phil. Mag. (4). 20, p. 1.

3) Pogg. Ann. 110, p. 189.

in het zonnenspectrum. In Julij 1861 maakte hij het resultaat zijner onderzoekingen bekend: van 9 metalen, namelijk van Na, Ca, Ba, Mg, Zn, Fe, Ni, Cr en Cu, had hij de aanwezigheid in den dampkring der zon aangetoond, terwijl een groot aantal andere daarin bleken te ontbreken. Deze verhandeling van KIRCHHOFF¹⁾, ook nog in menig ander opzigt ten hoogste belangrijk, bevat daarenboven eene zeer naauwkeurige *teekening* van een deel des zonnenspectrums.

Dat de onderzoekingen van KIRCHHOFF en BUNSEN algemeene belangstelling wekten, behoeft niet gezegd te worden. Voor de analytische scheikunde was eene nieuwe toekomst geopend, een nieuw en veel vermogend middel van onderzoek was haar geschonken, dat èn in gevoeligheid èn in zekerheid èn in snelheid van uitvoering alle andere onderzoekings-methoden zeer verre overtrof; een middel, dat zich niet alleen tot aardse stoffen bepaalt, maar zich ook tot de verste hemelligchamen uitstrekt. Een nieuwe, onverbreekbare band was er gelegd tusschen chemie, physica en astronomie. Geen wonder, dat de namen van KIRCHHOFF en BUNSEN op ieders lippen waren, en dat zelfs oningewijden ze met eerbied noemden. Hunne eerste verhandeling, in April 1860 geschreven, werd niet alleen in bijna alle chemische en physische tijdschriften, in haar geheel of verkort, overgenomen: ook een tal van populaire geschriften maakten hunne lezers met de nieuwe ontdekkingen bekend. Niet vele voorbeelden heeft de geschiedenis der wetenschap aan te wijzen van zoo groote, zoo algemeene belangstelling in den vooruitgang der kennis.

1) Abhandl. d. kön. Akad. d. Wiss. z. Berl. 1861. p. 63. Untersuchungen über das Sonnenspectrum.

C. *De onderzoekingen omtrent spectra na 1860.*

Na de ontdekkingen van KIRCHHOFF en BUNSEN hebben zeer verschillende waarnemers zich met onderzoekingen op het gebied der spectra bezig gehouden. Sommigen pasten de spectraal-analytische methode toe op het opsporen van lithium, strontium, enz., of wel van de pas ontdekte metalen, rubidium en caesium; anderen trachtten zoodanige proeven te nemen, die hen een' stap nader zouden kunnen brengen tot de verklaring van de reeds bekende feiten, waarbij zeer dikwijls nieuwe feiten werden gevonden, die hen schijnbaar die verklaring nog moeilijker maakten; weder anderen eindelijk hielden zich meer bepaaldelijk bezig met het spectrum van het licht der zon en andere hemelligchamen.

De chemisch-analytische toepassingen der nieuwe onderzoekings-methode zullen wij hier niet alle vermelden; eene zooveel mogelijk volledige opgaaf daarvan vindt men aan het einde van dit historisch overzicht. Alleen willen wij hier nog melding maken van een derde element, hetwelk door middel der spectraal-analyse werd ontdekt.

Den 30. Maart 1861 maakte CROOKES¹⁾ bekend, dat hij in het selenium-houdende residu eener zwavelzuur-fabriek, waarin pyriten werden verwerkt, een nieuw element had gevonden, waarschijnlijk behoorende tot de groep van zwavel, selenium, enz.; het spectrum van dit nieuwe element bestaat uit eene zeer helle, scherp begrensde groene streep²⁾. Den 18. Mei van hetzelfde

1) Chem. News. 3, p. 193.

2) De plaats dezer groene streep kan men zien in de onderste figuur op

jaar maakte CROOKES¹⁾ het resultaat zijner verdere onderzoeken omtrent dit nieuwe ligchaam bekend, en sloeg daarbij voor, het aan te duiden met den naam van *Thallium*, gekozen naar de groene streep in het spectrum (*θαλλος* groen). En toen op den 1. Mei van het jaar 1862 de internationale tentoonstelling te Londen werd geopend, was aldaar eene kleine hoeveelheid thallium, benevens een paar zijner verbindingen met eene beschrijving hunner eigenschappen, ter bezigtiging gesteld. — Intusschen was, onafhankelijk van CROOKES, ook LAMY²⁾ in Frankrijk tot dezelfde ontdekking gekomen, mede bij het onderzoek van het residu eener zwavelzuurfabriek. LAMY had eene grootere hoeveelheid materiaal ter zijner beschikking, waaruit het nieuwe element kon worden afgezonderd, dan CROOKES, en daardoor gelukte het eerstgenoemden veel spoediger dan dezen, de physische en chemische eigenschappen van het thallium met juistheid te leeren kennen. Eenige maanden na de opening der Londensche tentoonstelling had ook LAMY aldaar eene zekere hoeveelheid (12 gram) thallium, grooter dan de door CROOKES ingezondene, en door smelting in den vorm van een staafje gebragt, ter bezigtiging gesteld. LAMY bewees, dat het thallium met regt als een metaal beschouwd moest worden, en wel een metaal, naar alle waarschijnlijkheid tot de groep der alkali-metalen behoorende.

Plaat I; wij hebben haar ontleend aan de afbeelding door CROOKES gegeven (Phil. Mag. (4). 21, p. 305), en aan die van LAMY (Ann. Chim. et Phys. (3). 67, p. 389), welke wij op de grootte van onze schaal hebben overgebragt. Gelijk Crookes later (Chem. News. 6, p. 3; — Ann. Chem. u. Pharm. 124, p. 213) aangeeft, valt de streep van het thallium zamen met Ba δ .

1) Chem. News. 3, p. 303.

2) Compt. rend. 54, p. 1255. — 23 Junij 1862.

Er heeft een groot verschil van meeningen bestaan omtrent de prioriteit der ontdekking van het thallium door CROOKES of door LAMY. Intusschen kan er niet de minste twijfel bestaan, of die prioriteit komt aan CROOKES toe; ten bewijze hiervan herinneren wij slechts dat het metaal, door CROOKES ingezonden, op de Londensche tentoonstelling reeds op den 1. Mei 1862 voor het publiek te zien was, terwijl de *eerste* mededeelingen van LAMY den 23. Junij 1862 in de Fransche Academie werden bekend gemaakt. CROOKES is alzoo de ontdekker van dit nieuwe metaal; LAMY heeft de kennis daaromtrent zeer aanmerkelijk uitgebreid. Over de verdere literatuur van het thallium, zie pag. 59.

Doorloopen wij thans kortelijk de overige onderzoekingen, na KIRCHHOFF en BUNSEN omtrent spectra gedaan.

In October 1860 beschreef GLADSTONE ¹⁾ het electriche spectrum van kwikzilver, waarin hij 23 lichte strepen waarnam, van welke de laatste, aan de meest breekbare zijde der Fraunhofersche streep H gelegen, bijzonder door helheid uitmunt.

In Maart 1861 beschreef MOUSSON ²⁾ het eenvoudigst mogelijke instrument om spectra waar te nemen, terwijl hij mathematisch den invloed aangaf, dien de stand van het prisma op de helheid en de scherpte van het spectrum uitoefent.

BÖTTGER ³⁾ maakte daarop eenige korte mededeelingen bekend omtrent verschillende spectra, namelijk van de vlam van lichtgas, hetwelk door chloroform was ge-

1) Phil. Mag. (4). 20, p. 249. Met afbeelding. — Dingl. Journ. 159, p. 47. Met afbeelding. — Ann. Chim. et Phys. (3). 61, p. 158.

2) Pogg. Ann. 112, p. 428.

3) Jahresber. d. phys. Vereins z. Frankf. a. M. 1860—61. — Erdm. Journ. 85, p. 392.

voerd, van Se , BoO_3 , MnCl , Bi_2Cl_3 , PbCl , CaFl en CuCl , welke stoffen hij in de vlam verhitte, en eindelijk het spectrum der vlam van C_2N . Op den naam van *beschrijvingen* mogen intusschen zijne mededeelingen geen aanspraak maken. Zooveel bleek er echter uit, dat niet alleen de alkali- en aardalkali-metalen, maar ook de verbindingen van sommige *zware* metalen, benevens enkele metalloïden, bij verhitting in de vlam spectra kunnen geven.

SIMMLER¹⁾ paste (Febr. 1862) de methode van KIRCHHOFF en BUNSEN, als reactief, ook toe op boorzuur, koper en mangaan, wier spectra (bij het inbrengen der stoffen in de kleurlooze gasvlam) hij beschreef. Zijne waarnemingen zijn met zeer gebrekkige hulpmiddelen maar met groote zorg verrigt; hij onderzocht spectraal-analytisch eene reeks van mineralen en wateren uit Zwitserland (zie pag. 57).

SEGUIN²⁾ deelde in April 1862 aan de Fransche Academie mede, dat in het spectrum der electriche vonk, overspringende tusschen fluorsilicium of tusschen fluorborium, voorkomt „une raie bleue, large et vive, très-éloignée du vert,” welke streep hij aan het fluorium toeschreef. Zij was intusschen reeds vroeger door BÖTTGER bij CaFl (zie boven) en andere fluorverbindingen gezien.

Terwijl deze meerendeels op zich zelf staande feiten aan het licht werden gebracht, werd, gelijktijdig door TYNDALL en door FRANKLAND, eene zeer gewigtige ontdekking gedaan ten opzichte van den invloed, dien de temperatuur op het ontstaan van strepen in het spec-

1) Pogg. Ann. 115, p. 242 en p. 425.

2) Compt. rend. 54, p. 933.

trum uitoefent. Reeds vroeger was door KIRCHHOFF aangetoond en verklaard, hoe het spectrum van een zeker ligchaam zich zeer verschillend kan voordoen, naar gelang van de temperatuur, waaraan het is blootgesteld. Bij eene hoogere temperatuur nemen in het algemeen alle strepen in intensiteit toe, maar niet alle in gelijke mate, zoodat strepen, die bij eene lagere temperatuur de sterkste van het spectrum zijn, bij eene hoogere de zwakste kunnen zijn. Als voorbeeld hiervan haalt KIRCHHOFF het calcium-spectrum aan, met de volgende woorden ¹⁾: „Ich habe gefunden, dass wenn man „in den Schliessungsbogen der Leidner Flasche, welke „den Funken liefert, eine mit Wasser befeuchtete Schnur „oder eine enge, mit Wasser gefüllte Röhre einschaltet „und auf die Electroden Chlorcalciumlösung bringt, man „ein Spectrum erhält, welches vollständig mit dem über- „einstimmt, welches Chlorcalcium in der Gasflamme giebt. „Es fehlen in ihm die Linien, welche bei metallischem „Schliessungsbogen der Flasche die stärksten sind. Er- „setzt man die dünne Wassersäule durch eine Wasser- „schicht von grösserem Querschnitt und kleinerer Länge, „so bekommt man ein Spectrum, in welchem in gleicher „Deutlichkeit die Linien, welche die Flamme, und die- „jenigen, welche der ungeschwächte Funke hervorruft, „sichtbar sind. Es zeigt sich hier der Weg, auf dem „DAS Calciumspectrum, welches die Flamme giebt, über- „geht in DAS, welches der glänzende elektrische Funke „hervorruft“ ²⁾.

Hieruit blijkt reeds ten duideljkste de invloed, dien de temperatuur op het voorkomen van een spectrum

1) Phys. Abh. der K. Ak. d. Wiss. Berlin 1861. p. 65.

2) Zie ook H. F. ROSCOE in Phil. Mag. (4), 23, p. 64.

hebben kan. Maar nog veel duidelijker blijkt deze invloed uit de waarnemingen van TYNDALL en van FRANKLAND ¹⁾. Onafhankelijk van elkander vonden deze, dat lithium, hetwelk in eene gasvlam een spectrum geeft *alleen* bestaande uit eene zeer helle *roode* en eene zeer flauwe *oranje* streep, bij eene hoogere temperatuur daarenboven eene zeer helle *blauwe* streep in het spectrum doet ontstaan. Zij ontdekten dit feit bij het prismatisch onderzoek eener elektrische vonk, die tusschen electroden van lithium oversprong, waarbij het lithium aan eene veel hoogere temperatuur dan die der gasvlam is blootgesteld. Bragten zij eene lithium-verbinding in eene hydrogeniumvlam (wier temperatuur hooger is dan die der vlam van gewoon lichtglas), zoo was de blauwe streep nauwelijks zichtbaar; voerden zij nu langzamerhand zuurstof in de vlam, zoo klom de temperatuur en de blauwe streep werd al sterker en sterker, tot ten laatste de platinadraad, waaraan het lithiazout bevestigd was, smolt, en de proef daardoor eindigde. FRANKLAND zag daarenboven bij het gebruik der inductievonk in het spectrum van chloornatrium drie blauwe strepen, die chloornatrium bij een lagere temperatuur niet doet ontstaan.

Kort daarop (Jan. 1862) deelde ROSCOE ²⁾ mede, dat hij in het spectrum der inductievonk, overspringende tusschen electroden van lithium, *twee* blauwe strepen had waargenomen, die in het lithium-spectrum, bij de temperatuur eener gasvlam verkregen, geheel en al ontbreken; doch weinige maanden later (April 1862) vond

1) Phil. Mag. (4). 22, p. 472. — Chem. News. 4, p. 303. — Erdm. Journ. 86, p. 255.

2) Phil. Mag. (4). 23, p. 64.

hij, dat slechts ééne daarvan aan het lithium, de andere aan het strontium toebehoorde ¹⁾).

Uit een theoretisch oogpunt is de ontdekking van TYNDALL en FRANKLAND welligt de gewichtigste, die na de onderzoekingen van KIRCHHOFF en BUNSEN op het gebied der spectra is gedaan. Immers, wanneer één element bij eene hoogere temperatuur strepen in het spectrum geeft, die bij eene lagere temperatuur *geheel* ontbreken, dan kan men verwachten, dat zulks ook bij andere elementen het geval kan zijn ²⁾. De reden waarom het eene ligchaam deze, het andere gene lichttrillingen uitzendt, ligt nog geheel in het duister; zooveel heeft de ontdekking van TYNDALL en FRANKLAND geleerd, dat de temperatuur op den aard der uitgezondene lichttrillingen van grooten invloed is ³⁾.

Het zoo even gezegde, het optreden van nieuwe strepen bij eene hoogere temperatuur, werd spoedig ook bij andere lichamen aangetroffen.

1) Chem. News. 5, p. 233.

2) Een nieuw voorbeeld hiervan zullen wij hieronder mededeelen omtrent het spectrum der cyanvlam. Brandt cyan in zuurstof, zoo komen in het spectrum 4 strepen voor, waarvan niets is te zien wanneer cyan in de lucht brandt. Zie Hoofdstuk II.

3) In de door TYNDALL en FRANKLAND gevondene waarheid ligt waarschijnlijk ook de grond van het volgende feit. Door verschillende waarnemers is aangetoond, dat sommige donkere strepen in het zonnenspectrum veroorzaakt worden door absorptie in de aardse atmosfeer; die strepen nu zijn, zoo als onder anderen ook door GLADSTONE is opgemerkt (Chem. News. 4, p. 140) niet dezelfde als die, welke in de electriche spectra van stikstof, zuurstof en koolzuur door PLÜCKER zijn gevonden, en toch maken deze drie lichamen de hoofdmasse onzer atmosfeer uit. Waarschijnlijk is het verschil in temperatuur (in onze atmosfeer en in eene Geisslersche buis) de reden van dit verschil.

ROSCOE en CLIFTON ¹⁾ vonden (April 1862), in overeenkomst met de proeven van KIRCHHOFF, dat het calcium-spectrum bij het gebruik der inductie-vonk, in vele opzigten verschilt van het calcium-spectrum bij eene lagere temperatuur (in de gewone gasvlam) verkregen, en analoge verschillen vonden zij ook bij andere alkalische aarden en alkaliën; de blaauwe strontium-streep (Sr δ) bijv. zagen zij, bij het gebruik der inductie-vonk, vergezeld van vier nieuwe blaauwe strepen.

CROOKES ²⁾ beval daarop (April 1862); als een zeer eenvoudig middel ter verkrijging eener hoogere temperatuur bij het gebruik der gewone gasvlam, het gebruik der chloraten aan, waardoor hij 1^o eene grootere lichtsterkte verkreeg en 2^o nieuwe strepen zag optreden. Bij chloras lithiac zag hij zeer duidelijk de blaauwe lithiumstreep, bij chloras strontianae zag hij de blaauwe strontiumstreep vierdubbel, enz.

Tot de kennis van de spectra der alkaliën zijn vervolgens nog eenige bijdragen geleverd door DEBRAY en door WOLF en DIACON.

DEBRAY ³⁾ beval aan (Julij 1862), in plaats van de Bunsensche gasvlam de knalgas-vlam te gebruiken, welker hoogere temperatuur eene grootere licht-intensiteit ten gevolge heeft en daardoor de mogelijkheid verschaft, de spectra zonder galvanischen inductie-toestel objectief te vertoonen. Over de spectra zelve deelt hij verder niets mede; van het kalium alleen zegt hij, dat hij op de genoemde wijze in het spectrum waarnam: „quatre „nouvelles raies triples d'une grande netteté” ⁴⁾.

1) Chem. News. 5, p. 233.

2) Chem. News. 5, p. 234.

3) Ann. Chim. et Phys. (3). 65, p. 331.

4) l. c. p. 338.

WOLF en DIACON ¹⁾ wijzigden alweder eenigzins de manier van proefneming. Zij gebruikten ook de knal-gasvlam, maar lieten het hydrogenium vóór de verbranding door eene verhitte ijzeren buis strijken, waarin zich het alkali-metaal bevond. Op deze wijze zagen zij bij natrium 6 strepen, over het geheele spectrum verspreid, bij kalium 11 strepen, waaronder 4 driedubbele, bij chloorlithium (in eene platina-buis verhit) 4 strepen.

De proeven van DEBRAY en van WOLF en DIACON leveren een nieuw voorbeeld van de door TYNDALL en FRANKLAND ontdekte waarheid, dat bij eene hoogere temperatuur strepen kunnen optreden, die bij eene lagere ontbreken. Doch verdere gevolgtrekkingen uit de proeven der Fransche physici af te leiden is niet geoorloofd, daar zij volstrekt niet beschrijven, op welke wijze hunne stoffen gezuiverd waren, iets wat bij lichamen als de alkali-metalen van hoog belang is. Daarenboven is het wel waarschijnlijk, dat bij het verhitten van kalium of natrium in eene ijzeren buis, het ijzer ook eenige stofdeeltjes aan den gasstroom zal afstaan. Daarbij komt nog, dat drie strepen, door WOLF en DIACON bij het natrium waargenomen, tusschen de Fraunhofersche strepen D en F vallen, alzoo in dat gedeelte van het spectrum, hetwelk door KIRCHHOFF met zoo groote naauwkeurigheid is afgeteekend; op deze toekening komen de drie genoemde strepen evenwel niet voor. Men is dus tot dusverre nog niet gerechtigd tot het besluit, dat in de spectra der alkaliën bij zeer hooge temperatuur *zoovele* strepen voorkomen.

Doch keeren wij tot ons historisch onderzoek terug.

1) Compt. rend. 55, p. 334. 18 Aug. 1862. — Erdm. Journ. 88, p. 67.

In Julij 1862 gaf MORREN¹⁾ aan, dat het spectrum der electriche vonk, overspringende in verdunde gasvormige koolwaterstoffen, een zeer geschikt middel oplevert om deze van elkander te onderscheiden.

In dezelfde maand (Julij 1862) ontdekte LEROUX²⁾ bij jodiumdamp de zonderlinge eigenschap, van het roode licht sterker te breken dan het violette.

Reeds in Dec. 1861 had SEGUIN³⁾ eenige waarnemingen bekend gemaakt omtrent het spectrum der electriche vonk, overspringende in een' stroom van hydrogenium, hetwelk vooraf gevoerd was over verhitte zwavel of over verhitten phosphorus. Ofschoon hij zijne waarnemingen met het ongewapend oog, alleen met behulp van een prisma, verrigtte, kon hij toch meerdere strepen, zoowel bij de zwavel als bij den phosphorus waarnemen. Bij zwavel onderscheidde hij: 1 roode, 3 helle groene, 1 blaauw-groene, 2 blaauwe en 2 violette strepen; bij phosphorus: 1 roode, 1 oranje, 2 groene, 1 blaauw-groene streep en verscheidene flaauwe strepen in het blaauw en violet. De strepen, die de electriche vonk in zwaveldamp gaf, vond hij ook terug in HS en in SO₂, de strepen van phosphordamp ook in PH₃ en in PCl₃.

Het spectrum van phosphorus werd later (Maart 1863) nog door CHRISTOFLE en BELLSTEIN⁴⁾ beschreven als te bestaan uit drie groene strepen. Hunne waarnemingsmethode bestond in het prismatisch ontleden der vlam van hydrogenium, hetwelk met phosphorus of eene vlugtige phosphor-verbinding was bedeed, waardoor eene

1) Compt. rend. 55, p. 51. — Erdm. Journ. 87, p. 49.

2) Compt. rend. 55, p. 126. — Pogg. Ann. 117, p. 659.

3) Compt. rend. 53, p. 1272. — Phil. Mag. (4). 23, p. 416.

4) Compt. rend. 56, p. 399. — Erdm. Journ. 88, p. 442.

groene vlam verkregen werd. Zij geven hunne methode als een zeer geschikt middel ter opsporing van phosphorus aan.

In April 1863 nam KILBURN¹⁾ waar, dat de roode streep in het kalium-spectrum ($K\alpha$) gevormd wordt door twee zeer nabij elkander gelegene strepen, even als $Na\alpha$.

Ons blijven nog ééne proef van FIZEAU, verscheidene proeven van A. MITSCHERLICH, eenige onderzoekingen van GLADSTONE en eenige proeven van DIACON ter vermelding over. Ofschoon deze meerendeels in tijdsorde bekend gemaakt zijn vóór de laatstvermelde proeven, hebben wij ze tot het laatst bewaard, ten einde er iets uitvoeriger bij te blijven stilstaan.

De proef van FIZEAU²⁾, in Maart 1862 beschreven, is de volgende. Wanneer men in eene kleurlooze gasvlam metallisch natrium brengt en van dit licht een spectrum ontwerpt, dan ziet men in den aanvang, wanneer de verdamping of de verbranding van het metaal nog niet sterk is, de bekende gele natriumstreep; wordt de verbranding levendiger, dan ontwikkelt zich aan weerszijden van de gele streep licht, dat zich over het geheele spectrum uitbreidt en steeds in intensiteit toeneemt; eindelijk, wanneer de verbranding van het natrium haar maximum bereikt heeft, verflaauwt de gele streep, verdwijnt, en verandert in eene donkere. FIZEAU vond dit verschijnsel alleen bij het natrium: bij kalium, lithium, magnesium en zink kon hij niets dergelijks waarnemen. Te vergeefs trachtte hij, gelijk hij zegt, het verschijnsel uit bekende oorzaken te verklaren.

De proeven van A. MITSCHERLICH³⁾ hebben weder

1) Chem. News. 7, p. 178.

2) Compt. rend. 54, p. 493. — Pogg. Ann. 116, p. 492.

3) Erdm. Journ. 86, p. 13. — Pogg. Ann. 116, p. 499.

nieuwe feiten aan het licht gebracht. Deze vond, dat, wanneer men chloorbaryum, vermengd met eene zekere hoeveelheid chloorammonium en zoutzuur, in de vlam brengt, men een spectrum verkrijgt, hetwelk, met of zonder de gewone baryum-strepen, twee nieuwe groene strepen bevat. Dergelijke uitkomsten verkreeg hij bij chloorstrontium en chloorcalcium; ook bij koper, chloorkoper en joodkoper. Wanneer hij in eene chloorkaliumhoudende vlam chloorammonium bragt, verdween het kalium-spectrum oogenblikkelijk. Hij leidde uit deze proeven af, dat de chloruren andere spectra geven dan de oxyden of de metalen zelve, welke meening nog door de volgende proeven bevestigd werd. Chloornatrium, in eene porceleinen, met glazen platen geslotene buis tot de roode gloeihitte verhit, gaf als lichtbron gebruikt niet het minste spoor van de gele natrium-streep, en werkte ook niet absorberend op het licht van deze breekbaarheid. Hetzelfde was het geval bij soda en carbonas sodae. Maar bragt hij metallisch natrium in de verhitte porceleinen buis, zoo gaf dit, als lichtbron gebruikt, de gele streep zeer sterk, en omgekeerd werkte het zeer sterk absorberend op het licht van die breekbaarheid. Hij kwam alzoo tot het besluit, *dat iedere chemische verbinding haar eigen spectrum heeft*¹⁾, en dat de door KIRCHHOFF en BUNSEN het eerst afgebeelde spectra die zijn van de metalen zelve. Hij leidde hieruit nog eenige gewigtige gevolgtrekkingen af omtrent de toepassing der methode van KIRCHHOFF op de analyse der zonne-atmospbeer.

En nu de onderzoekingen van GLADSTONE²⁾. Dat

1) Dat veel vroeger langs een geheel anderen weg PLÜCKER tot hetzelfde besluit kwam, hebben wij pag. 17 vermeld.

2) Phil. Mag. (4) 24, p. 417. — Chem. News. 7, p. 67.

keukenzout, op gloeiende kolen geworpen, een violet licht verspreidt, was bekend, maar het spectrum van dat licht was nog niet onderzocht. GLADSTONE gaf er eene beschrijving van, en nam daarenboven waar, dat ook andere chloorverbindingen, sommige bij eene lagere, andere bij eene hoogere temperatuur, hetzelfde licht met hetzelfde spectrum verspreiden, namelijk: CuCl , PtCl_2 , AuCl_3 , HgCl , NiCl , CoCl , KCl , NaCl , BaCl , ZnCl en Fe_2Cl_3 ; bij AgCl was het verschijnsel twijfelachtig, bij CaCl , PbCl en MnCl kon hij het in het geheel niet waarnemen. In het gemeenschappelijke spectrum van het licht dezer verschillende chloorverbindingen komen groene strepen voor, die evenwel andere zijn dan de nieuwe groene strepen, die A. MITSCHERLICH in het spectrum van chloorbaryum waarnam. — Zonder twijfel behoort dit spectrum van GLADSTONE aan eene chloorverbinding toe, maar aan welke is tot nog toe niet verklaard.

DIACON ¹⁾ eindelijk kwam op den vernuftigen inval, de chloruren van eenige metalen te verhitten in de vlam van hydrogenium in chloor, een middel waardoor het ontstaan van zuurstofverbindingen onmogelijk was gemaakt. Op deze wijze zag hij bij CuCl , PbCl , MnCl , NiCl , CoCl enz. zeer zamengestelde spectra; KCl gaf een bijna onzichtbaar spectrum; bij SrCl waren de breede oranje en de blauwe strontium-stroep (Sr_α en Sr_β) verdwenen; CaCl en BaCl gaven geheel andere spectra dan dezelfde lichamen geven bij verhitting in eene zuurstofhoudende vlam. DIACON kwam alzoo tot het besluit, dat de chloruren andere spectra geven dan de metalen zelve of hunne oxyden, en bevestigde daardoor het re-

¹⁾ Compt. rend. 56, p. 653. — 6 April 1863.

sultaat van de zoo even vermelde proeven van A. MITSCHERLICH.

In het voorgaande hebben wij een zoo getrouw mogelijk overzicht gegeven van de vroegere onderzoekingen omtrent de zichtbare spectra. Hoofdzakelijk hebben wij daarbij die waarnemingen vermeld, welke met het volgende onzer verhandeling in een naauwer verband staan. Er zijn nog cene menigte feiten omtrent spectra in het algemeen bekend, die wij met stilzwijgen zijn voorbijgegaan. Zoo hebben wij volstrekt niet gesproken over de onderzoekingen omtrent de ultra-roode en de ultraviolette stralen, en evenmin over de absorptie, die het licht in gekleurde *vloeistoffen* en *vaste lichamen* ondergaat¹⁾. Wat de later bekend geworden onderzoekingen omtrent het *zonnenspectrum* en *sterrespectra* aangaat, wij geven hier slechts de volgende bronnen op:

- Phil. Trans. Lond. 148, p. 503. (1858). PIAZZI SCHMIDT.
Over het zonnenspectrum bij zeer hoogen en zeer lagen stand der zon; spectrum van maanlicht.
- Phil. Trans. Lond. 150, p. 149. (1860). BREWSTER en GLADSTONE. *On the Lines of the Solar Spectrum.* — Met

1) Van ééne vloeistof, namelijk de oplossing van een didymzout, heeft GLADSTONE het eerst de eigenaardige absorptie-strepen als reactief op didymzouten aanbevolen. (Erdm. Journ. 73, p. 380 en 85, p. 395; zie ook rood in Pogg. Ann. 117, p. 350). Maar de absorptie-verschijnselen in vloeistoffen en in vaste lichamen zijn van een' geheel anderen aard dan de verschijnselen in de spectra van gassen, en daarom gaan wij ze, als niet direct tot ons onderwerp behoorende, stilzwijgend voorbij. Men zie hierover BREWSTER, in Phil. Mag. (4). 24, p. 441, J. MÜLLER, in Pogg. Ann. 72, p. 76, J. HAFRIN, in Pogg. Ann. 118, p. 70, en anderen.

- afbeeldingen naar de waarnemingen van BREWSTER.
(Ook GLADSTONE in Phil. Mag. (4) 20, p. 385).
- Phil. Mag. (4) 22, p. 147. } TYNDALL. *On the physical*
(Junij 1861). } *basis of Solar Chemistry.*
Chem. News. 4, p. 61. } Populaire verhandeling.
- Chem. News. 4, p. 140. (Sept. 1861). GLADSTONE merkt
op, dat de donkere strepen in het zonnenspectrum,
die door absorptie in de aardsche atmosfeer ont-
staan, niet overeenkomen met de strepen, die stikstof,
zuurstof en koolzuur in Geisslersche buizen geven.
- Sitz. Ber. d. Wien. Ak. 2^{te} Abth. 43, } WEISS. Over de ver-
p. 208. } anderlijkheid der
Pogg. Ann. 112, p. 153. } absorptie-strepen
Phil. Mag. (4) 22, p. 80. } in NO_4 .
Ann. Chim. et. Phys. (3). 62, p. 255. }
- Chem. News. 5, p. 126. (Maart 1862). ZANTEDESCHI, te
Padua. Over de plaatsverandering der Fraunhofer-
sche strepen.
- Compt. rend. 54, p. 1280 en 56, p. 538. JANSSEN. Zon-
nenspectrum; absorptie in de aardsche atmosfeer.
- Phil. Mag. (4) 24, p. 70. (Julij 1862). GLADSTONE. Over
de oorzaak der aard-atmospherische strepen in het
zonnenspectrum.
- Phil. Mag. (4) 24, p. 1. (Julij } A. J. ANGSTRÖM. Over de
1862). } Fraunhofersche strepen.
Pogg. Ann. 117, p. 290. }
- Monit. scientif. 50, p. 189. (1863). Spectra van zonlicht
tijdens twee zonsverduisteringen.
- Pogg. Ann. 117, p. 654. MERZ. *Ueber das Farbenspec-*
trum. — De Fraunhofersche streep D is zevendubbel.

- G. B. DONATI. *Intorno alle Strie degli spettri stellari.*
(Annali del R. Museo Fiorentino. Ser. II. Vol. I.) —
 Verkort in: Chem. News. 7, p. 137.
- Monit. scient. 50, p. 187. JANSSEN. Spectra van vaste
 sterren.
- Monit. scient. 50, p. 187. JANSSEN. Spectra van vaste
 sterren.
- Sillim. Amer. Jrn. 35, p. 71. } RUTHERFORD. Spectra van
 Chem. News. 7, p. 124. } vaste sterren.
- Astron. Nachr. 59, N^o. 1405, p. 193. SECCHI. Spectra
 van vaste sterren.

Ten besluite volgt hier eene opgaaf van de beschrij-
 vingen van spectroscopen, van de onderzoekingen om-
 trent de eigenschappen en het voorkomen van rubidium
 en caesium, omtrent het voorkomen van de reeds lang
 bekende stoffen lithium, strontium en baryum, en ein-
 delijk de literatuur van het laatst ontdekte element
 het thallium. In hoeverre deze opgaaf volledig is,
 durven wij zelve niet beslissen. Wij hebben daarin
 opgenomen alles wat tot het midden van Mei 1863¹⁾
 is bekend gemaakt.

1) Wat de voornaamste der gebruikte tijdschriften aangaat, de laatst
 verschenen nummers of deelen, wier inhoud, waar het noodig was, in de
 volgende opgaven is opgenomen, zijn:

Pogg. Ann. 118, Stück 3.

Ann. Chim. et Phys. (3). 67. — Avril 1863.

Phil. Mag. N^o. 169. — May 1863.

Ann. Chem. u. Pharm. 126, Heft 1. — April 1863.

Erdm. Journ. 88, Heft 8.

Compt. rend. 18 Mai 1863.

Chem. News. 23 May 1863.

Beschrijving van Spectroskopen.

- Pogg. Ann. 112, p. 439. MOUSSON.
 Pogg. Ann. 113, p. 374.
 Ann. Chim. et Phys. (3) 64, p. 302. } KIRCHHOFF en BUNSEN.
 Phil. Mag. (4) 22, p. 506. } Verbeterde toestel.
 Erdm. Journ. 85, p. 74.
 Chem. News. 5, p. 215.
 Erdm. Journ. 86, p. 13. }
 Pogg. Ann. 116, p. 499. } A. MITSCHERLICH.
 Mechanic's Mag. Junij 1861. p. 381. }
 Dingl. Polyt. Jrn. 161, p. 339. } CROOKE.
 Compt. rend. 55, p. 576. }
 Chem. News. 7, p. 40. } JANSSEN. *Trois Spectrosopes.*
 Monit. scient. 50, p. 148, etc. JANSSEN; LITROW.
 Chem. News. 7, p. 222. LITROW.
 Sillim. Amer. Jrn. 35, p. 110. }
 Chem. News. 7, p. 117. } WOLCOTT GIBBS.
 Astron. Nachr. 59, N^o. 1408. p. 253. STEINHEIL. Spec-
 troskoop voor sterren.
 Würzb. naturwissensch. Zeitschr. Bd. 4. H. OSANN.
 Monatsschr. d. Gewerbevereins z. Köln. 27, p. 321. GARTHE.

Rubidium en Caesium.

Afzonderingswijzen. Eigenschappen der me-
 talen en hunner verbindingen.

- Pogg. Ann. 113, p. 337.
 Ann. Chim. et Phys. (3). 64, p. 257. }
 Phil. Mag. (4). 22, p. 329 en p. 498. } KIRCHHOFF en
 Erdm. Journ. 85, p. 65 . . . verkort. } BUNSEN. Tweede
 Ann. Chem. u. Pharm. 119, p. 107. " } verhandel. over
 Dingl. Polyt. Jrn. 164, p. 47 " } spectraal-anal.

- Ann. Chem. u. Pharm. 121, p. 123. } LOUGUININE,
 Ann. Chim. et Phys. (3). 64, p. 274. } over ClO_7, RbO .
- Ann. Chem. u. Pharm. 122, p. 347. }
 Phil. Mag. (4). 24, p. 46. } BUNSEN. Verkrijging van
 Dingl. Polyt. Jrn. 165, p. 286. } Rb in het groot uit het
 Verkort. } residu van lepidolithen.
- Dingl. Polyt. Jrn. 165, p. 414. } ERDMANN. Aanmerkingen op
 Erdm. Journ. 86, p. 254. } het vorige stuk van BUNSEN.
- Erdm. Journ. 86, p. 449. } J. PICCARD. Methode om Rb
 Fres. Zeitschr. 1, p. 471. } van K en Cs te scheiden.
- Erdm. Journ. 86, p. 453. } J. PICCARD. Bepaling v. h. aeq.
 Fres. Zeitschr. 1, p. 519. } gewigt van Rb.
- Erdm. Journ. 87, p. 310. W. HEINTZ. *Ueber Rubidium-
 gewinnung.*
- Sillim. Americ. Jrn. 34, Nov. 1862. } O.D. ALLEN. Scheidings-
 Phil. Mag. (4). 25, p. 191. } wijze van Rb en Cs,
 Chem. News. 6, p. 265. } berustende op h. ver-
 Erdm. Journ. 88, p. 82. } schil in oplosbaar-
 Fres. Zeitschr. 2, p. 68. } heid der bitartraten.
- Ann. Chem. u. Pharm. 124, p. 367. }
 Compt. rend. 56, p. 188. } BUNSEN. Metallisch Rb.
 Erdm. Journ. 88, p. 447. }
- Sillim. Amer. Jrn. 35, Jan. 1863. }
 Phil. Mag. (4). 25, p. 196. } S. W. JOHNSON en O. D.
 Chem. News. 7, p. 110. } ALLEN. Bepaling van
 Fres. Zeitschr. 2, p. 4. } het aeq. gewigt van Cs.
- Ann. Chim. et Phys. (3). 67, p. 221. GRANDEAU. *Des
 sels de Rubidium. Extraction et préparation; propriétés.*
- Zie verder ook de volgende opgaven over het voor-
 komen van Rb en Cs.

Voorkomen van Rubidium en Caesium.

A. In minerale wateren.

Water van Dürkheim, van Kissingen, van Nauheim, van Kreuznach, van Baden-Baden, van Wiesbaden, van Soden bij Frankfort: in alle Rb en Cs. — Zie de boven geciteerde tweede verhand. v. KIRCHHOFF EN BUNSEN.

Compt. rend. 53, p. 1100. GRANDEAU.

Mineraalwater van Vichy. } Rb en Cs.
 " " Bourbonne. }

Sitz. Ber. d. Wien. Ak. 2^{te} Abth. 44, p. 153. } REDTENBACHER.
 Erdm. Journ. 85, p. 458. }

Hallerwasser in Oberösterreich: Rb.

Mineraalwater van Ebensee: Rb en Cs.

" " Gastein: geen Rb; geen Cs.

Sitz. Ber. d. Wien. Ak. 2^{te} Abth. 44, p. 218. } SCHRÖTTER.
 Edm. Journ. 85, p. 458. }

Rb en Cs in het water van Aussee.

Sitz. Ber. d. Wien. Ak. 2^{te} Abth. 45, p. 483. SCHNEIDER.
 Oostenrijksche wateren.

Drie minerale wateren van Topusco. } Rb en Cs.
Natronsäuerling van Lassinja. }

Eisenäuerlinge van Karlsbrunn: geen Rb; geen Cs.

Phil. Mag. (4). 21, p. 80. CROOKES. Cs in zeewater (?).

Ann. Chim. et Phys. (3). 67, p. 175. GRANDEAU:

Mineraalwater van Bourbonne-les-Bains. } Rb en Cs.
 " " Vichy }
 " " Mont-Dore. }

Mineraalwater van Salins (Jura).	} geen Rb en geen Cs.
" " Contrexéville (Vogesen).	
" " Pont-à-Mousson.	
Water der Doode Zee.	

B. In Mineralen.

Lepidolith van Rozena. — Zie de boven geciteerde tweede verhandeling van KIRCHHOFF en BUNSEN, en ook Erdm. Journ. 85, p. 125 — Rb en Cs.

Lepidolith van Hebron in Maine (N. Amerika).

Sillim. Amer. Jrn. 34, Nov. 1862.

Phil. Mag. (4) 25, p. 189.

Chem. News. 6, p. 265.

Erdm. Journ. 87, p. 480

} O. D. ALLEN. —
Rb en Cs.

Lepidolith van Praag.

Ann. Chim. et Phys. (3) 67, p. 172. GRANDEAU. — Rb en Cs.

Petalith van Uto.

Ann. Chim. et Phys. (3) 67, p. 173. GRANDEAU. — Rb en Cs.

Triphylline.

Chem. News. 4, p. 163. BUNSEN. — Rb en Cs.

Sillim. Amer. Jrn. 33, p. 274. } E. W. BLAKE jun. —

Erdm. Journ. 88, p. 192. } Rb en Cs.

Ann. Chim. et Phys. (3) 67, p. 173. GRANDEAU. — Rb en Cs.

Lithiaglimmer van Finnwale in Bohemen.

Chem. News. 4, p. 286. BUNSEN. — Rb en Cs.

Lithiaglimmer van Zinnwald.

Sitzber. d. Wien. Ak. 2^{te} Abth. 44, p. 218. } SCHRÖTTER. —

Erdm. Journ. 85, p. 458. } Rb en Cs.

Gneiss van Freiberg.

Berg- u. Hütten-männ. Zeitung 1862. N^o. 8, p. 75. } RUBE. —

Broun u. Leonhard. N. Jahrb. f. Mineral. etc. } Rb.

1862. p. 600.

Carnallit.

Erdm. Journ. 86, p. 377.
Dingl. Polyt. Jrn. 166, p. 74. } ERDMANN. — Rb en Cs.

Orthoklas van Karlsbad.

Erdm. Journ. 86, p. 448.
Dingl. Polyt. Jrn. 166, p. 75. } ERDMANN. — Rb.

Steenzout van St.-Nicolas-Varangéville (Meurthe).

Ann. Chim. et Phys. (3). 67, p. 197. GRANDEAU. —
Geen Rb; geen Cs.

Steenzout van Villefranche.

Ann. Chim. et Phys. (3). 67, p. 199. GRANDEAU. —
Rb; geen Cs.

Chilisalpeter.

Pogg. Ann. 113. p. 361. BUNSEN. — Geen Rb; geen Cs.
Ann. Chim. et Phys. (3). 67, p. 207. GRANDEAU. —
Geen Rb; geen Cs.

C. In planten en plantaardige producten.¹⁾
(Alleen Rubidium).

In beetwortelen en daaruit bereiden salpeter.

Compt. rend. 54, p. 450.
Erdm. Journ. 85, p. 460. Verkort. } GRANDEAU.
Dingl. Polyt. Jrn. 164, p. 50. „ }
Compt. rend. 55, p. 430. }
Chem. News. 7, p. 26. } LEFEBVRE.
Erdm. Journ. 88, p. 84. }
Dingl. Polyt. Jrn. 166, p. 431. }

Ann. Chim. et Phys. (3). 67, p. 201. GRANDEAU.

In tabak (v. Havanna en v. Kentucky), in koffij, in
thee en in wijnsteen (tartre brut), NIET in suikerriet,
cacao, enz.

1) De hier volgende feiten zijn natuurlijk afhankelijk van den bodem,
waarop de planten groeiden.

Compt. rend. 54, p. 1057.

Erdm. Journ. 86, p. 253.

Dingl. Polyt. Jrn. 165, p. 133.

} GRANDEAU.

Ann. Chim. et Phys. (3). 67. p, 214. etc. GRANDEAU.
(Uitgebreider onderzoek: 7 monsters tabak, 4 monsters koffij, enz.)

In de asch van het hout van *Quercus pubescens*.

Ann. Chem. u. Pharm. Supplb. 2, p. 84. CARL THAN.

In verschillende monsters potasch (Hongaarsche, Illyrische, Duitsche en Russische).

Erdm. Journ. 86, p. 254. ERDMANN.

Voorkomen van lithium en strontium.

Over het algemeene voorkomen van lithium, strontium en baryum, zie de eerste verhandeling van KIRCHHOFF en BUNSEN, reeds geciteerd op pag. 29, en verder ¹⁾:

A. In minerale wateren.

De pag. 54—55 vermelde en geciteerde wateren bevatten alle Li, de meeste ook Sr, één (dat van Baden-Baden) ook Ba.

Phil. Mag. (4). 20, p. 373. A. W. en F. DUPEÉ. — Li en Sr in water van de Theems en in 6 welwateren uit Londen.

Pogg. Ann. 115, p. 444 etc. SIMMLER — Li en Sr in de volgende wateren uit Graauwbunderland:

Bronwater van Chur.

Natronsäuerling van Tarasp.

Eisensäuerling van St. Moritz.

¹⁾ Men zie ook de opgaaf van GRANDEAU in Ann. Chim. et Phys. (3). 67, p. 158. — Févr. 1863.

Eisensäuerling van Fideris.

Sauerquelle van Tiefenkasten.

Gypstherme van Vals-Lugnez.

Schwefelwasser van Stachelberg.

Ann. Chim. et Phys. (3). 67, p. 186. GRANDEAU. — Li
in zeewater (reeds vroeger door BUNSEN gevonden).

B. In mineralen.

Gottharder Schörl en *Cyanit*.

Pogg. Ann. 115, p. 254. SIMMLER. — Li.

Zeer verschillende mineralen uit Graauwbunderland, uit
de Trias-, Jura-, Krijt- en tertiaire formatie.

Pogg. Ann. 115, p. 437 etc. SIMMLER. — Li en Sr.

Basalt van Giessen.

Ann. Chem. u. Pharm. 123, p. 258. ENGELBACH. —
Sr en Ba.

Twaalf kalksteen van verschillenden oorsprong.

Ann. Chem. u. Pharm. 123, p. 258. ENGELBACH. —
Sr in alle, Li in de meeste, Ba in enkele.

Vier kalksteen van verschillenden oorsprong.

Compt. rend. 56, p. 493. VOLPICELLI. — Li, Na en K.

Couzeranite noire vitreuse de Salcix.

Ann. Chim. et Phys. (3). 67, p. 174. GRANDEAU. — Li.

Steenzout van St.-Nicolas-Varangéville (Meurthe).

Ann. Chim. et Phys. (3). 67, p. 190. GRANDEAU. —
K, Li en Sr.

Steenzout van Villefranche.

Ann. Chim. et Phys. (3). 67, p. 199. GRANDEAU. —
K en Li; geen Ca; geen Sr.

Spaatiijzersteen van Müsen, en daaruit bereid spiegelijzer.

Fres. Zeitschr. 2, p. 40. FRESSENIUS. — Li, K en Na.

Grondstoffen voor de staalbereiding van BESSEMER.

Chem. News. 7, p. 129.

Répert. d. Chim. appl. 5, p. 157.

} ROSCOE. — Li.

C. In meteorsteenen.

Ann. Chem. u. Pharm. 120, p. 253. BUNSEN. — Li.

Pogg. Ann. 116, p. 512. ENGELBACH. — Li en Sr.

Verg. WÖHLER in Sitz. Ber. d. Wien Ak. 46, 2te Abth. p. 304.

D. In planten en plantaardige producten.

(Alleen Lithium).

In tabak van verschillenden oorsprong, NIET in koffij,
thee, cacao, suikerriet, enz.

Compt. rend. 54, p. 1057.

Erdm. Journ. 86, p. 253.

} GRANDEAU.

Ann. Chim. et Phys. (3). 67, p. 214, etc. GRANDEAU.

(Uitvoeriger onderzoek).

In verschillende monsters potasch.

Pogg. Ann. 110, p. 172. BUNSEN.

Erdm. Journ. 86, p. 254. ERDMANN.

Literatuur over het Thallium.

Chem. News. 3, p. 193. (30 Maart 1861).

Phil. Mag. (4). 21, p. 301.

W. CROOKES. —

On the existence

of a new Element

probably of the

Sulphur Group.

Chem. News. 3, p. 303. (18 Mei 1861). W. CROOKES. —

Further remarks on the supposed new Metalloid.

Ann. Chim. et Phys. (3). 67, p. 385. } LAMY. Idem.
Erdm. Journ. 88, p. 363. Verkort. }

Mededeeling van alle door hem gevondene feiten omtrent het thallium en zijne verbindingen.

Chem. News. 7, p. 172 (11 April 1863). W. CROOKES.
On the discovery of the metal Thallium. — Populaire
verhandeling.

HOOFDSTUK II.

SPECTRA DER VLAMMEN VAN EENIGE GASSEN.

*Algemeene opmerkingen over den spectraal-toestel
en zijn gebruik.*

De proeven, welke in het overige dezer verhandeling worden medegedeeld, zijn verrigt met een spectraal-toestel, door STEINHEIL te München naar het voorschrift van KIRCHHOFF en BUNSEN vervaardigd en toebehorende aan het chemisch Laboratorium der Hoogeschool te Utrecht. De beschrijving van dit instrument vindt men in Pogg. Ann. 113, p. 374, in Erdm. Journ. f. prakt. Chem. 85, p. 74, in Ann. de Chim. et de Phys. 3^{ème} Sér. 64, p. 302, en elders. Wij willen in het kort de samenstelling er van herinneren.

Eene verticale spleet, welke door eene fijne mikrometerschroef wijder en naauwer kan gemaakt worden, is geplaatst in het brandpunt eener lens. Vóór de spleet wordt de lichtbron geplaatst; achter de genoemde lens is een gelijkzijdig prisma van flintglas zoodanig opgesteld, dat de brekende kant verticaal, en dus evenwijdig is aan de spleet. Achter het prisma bevindt zich

een astronomische kijker, welke om eene verticale as beweegbaar is en dient om het door het prisma gevormde spectrum te beschouwen. Daar het licht, hetwelk van de spleet uitgaat, evenwijdig op het prisma valt, moet deze kijker gesteld zijn voor evenwijdige stralen. Tot afsluiting van vreemd licht zijn de spleet en de daarbij behorende lens in eene koperen buis bevestigd.

Ten einde met het instrument tevens te kunnen meten, is er eene derde buis aangebragt, mede om eene verticale as beweegbaar, welke aan het naar het prisma toegekeerde uiteinde eene lens, aan het andere uiteinde een glazen plaatje bevat, waarop eene schaal, in tienden van millimeters verdeeld, is gefotographeerd. Deze schaal bevindt zich in het brandpunt der laatstgenoemde lens, zoodat, wanneer de schaal door eene daarachter geplaatste vlam verlicht wordt, het licht der schaal evenwijdig uit de lens treedt. De buis, waarin de schaal bevestigd is, wordt nu zoodanig geplaatst, dat dit evenwijdige licht, na op de buitenzijde van het prisma spiegelen te zijn teruggekaatst, juist in de rigting van den straks genoemden kijker valt. Men ziet alzoo in dien kijker gelijktijdig het spectrum van het voor de spleet geplaatste licht en de verlichte schaal.

Een tweede gelijkzijdig prisma van flintglas, dat veel kleiner is dan het eerste, is onmiddellijk vóór de spleet bevestigd, en wel zoodanig, dat het de bovenste helft van deze bedekt. Het dient om het licht eener tweede lichtbron op de spleet te werpen, zoodat men het spectrum van deze in de onderste helft van het gezichtsveld des kijkers waarneemt. Men ziet alzoo de spectra van twee verschillende lichtbronnen gelijktijdig en onmiddellijk boven elkander, hetgeen een uitnemend middel tot vergelijking oplevert.

Ziedaar in het kort de inrigting van het door ons gebruikte instrument, waarvan alle deelen met zooveel zorg en juistheid zijn bewerkt, en zulk een harmonisch geheel uitmaken, dat het het talent van STEINHEIL tot eer vorstreckt. Het zij ons evenwel vergund er twee aanmerkingen op te maken.

De eerste geldt eene kleine fout in de opstelling van het kleine prisma, zooals wij die bij de ontvangst van het instrument aantroffen. Dit prisma was zoodanig geplaatst, dat de drie opstaande ribben en een der zijvlakken evenwijdig waren aan de spleet; ééne dier ribben bevond zich nu onmiddellijk vóór de spleet, tusschen de spleet en het aan de spleet evenwijdige zijvlak. Het is nu gemakkelijk in te zien, dat het bij deze inrigting onmogelijk is, licht eener zijdelings geplaatste lichtbron door totale reflectie in de behoorlijke rigting op de spleet te doen vallen. Wij hebben het prisma zoodanig doen plaatsen, dat het aan de spleet evenwijdige zijvlak zich bevindt tusschen de spleet en de aan dat zijvlak tegenovergestelde ribbe, met behoud van het overige. Men bereikt dan zeer gemakkelijk door totale reflectie het verlangde doel ¹⁾.

De tweede aanmerking geldt de inrigting van de schaal. Deze voldoet volkomen aan haar doel, wanneer dat doel alleen omvat eene zoodanige plaatsbepaling der voor naamste strepen van een spectrum, dat men ze terug kan vinden en van andere kan onderscheiden; het instrument is derhalve volkomen tocreikend om de spectra der alkali-metalen, zoo als die door KIRCHHOFF en BUNSEN het eerst zijn afgebeeld, volledig te vertoonen; en

1) Dezelfde fout vonden wij bij meerdere, door STEINHEIL afgeleverde instrumenten, aan het onze volkomen gelijk.

waar men het alleen gebruikt als reactief op de genoemde stoffen, bezit het eene volkomenheid, die veel meer dan voldoende is. Maar een eigenlijk meetwerktuig is het instrument niet: wanneer men tot op onderdeelen van de aangegevene schaaldeelen de plaats eener streep wil bepalen, stuit men op eene zwaarigheid, welke niet haren grond heeft in de vervaardiging van het instrument, maar in de natuur van het licht. Die zwaarigheid is de parallaxis.

Veronderstellen wij eens, dat men met een spectrum te doen hebbe, hetwelk uit drie strepen bestaat, eene roode, eene gele en eene violette. Ieder der strepen, die men ziet, is een beeld van de spleet; maakt men de spleet wijder of naauwer, zoo worden ook de strepen breeder of smaller. Die beelden worden in den kijker gevormd op zekeren afstand van het oculair; zal men ze scherp zien, zoo moet ieder beeld zich juist bevinden in het focus van het oculair. Nu wordt violet licht sterker gebroken dan geel, geel sterker dan rood; de brandpunts-afstand eener lens is dus voor violet licht kleiner dan voor geel, voor geel kleiner dan voor rood. Het beeld der spleet, gevormd door violet licht, zal zich derhalve digter bij het objectief des kijkers bevinden dan het gele beeld, het gele weder digter dan het roode; en daar de brandpunts-afstand van het oculair voor violet het kleinst, voor rood het grootst is, zoo zal men de drie genoemde strepen om eene dubbele reden niet gelijktijdig scherp kunnen zien. Is het oculair zoodanig gesteld, dat de gele streep volkomen scherp gezien wordt, dan zal men het moeten uitschuiven om de roode, en moeten inschuiven om de violette streep scherp te zien. De invloed van dit verschil in brandpunts-afstand is zeer duidelijk waarneembaar bij spectra

van eenigzins groote uitgebreidheid; is het oculair b. v. scherp ingesteld op de roode strepen van het spectrum der cyanvlam (hetwelk wij hieronder beschrijven zullen), dan ziet men de blaauwe en violette strepen zeer diffuus; om deze laatste scherp te zien moet men het oculair zeer merkbaar inschuiven. Men ziet alzoo, dat in het gekozene voorbeeld het roode, het gele en het violette beeld der spleet op verschillende afstanden van het oculair gevormd worden. Geheel anders is het gelegen met de schaal; al hare deelen worden met hetzelfde licht beschenen, zoodat de beelden daarvan alle op denzelfden afstand van het oculair zullen gevormd worden: zij liggen alle in één vlak, loodregt op de as des kijkers. Waar nu een beeld der spleet volkomen zamenvalt met een beeld van een schaaldeel, zal men geen parallaxis hebben; is dit niet het geval, zoo bestaat er parallaxis. Uit het gezegde volgt nu, dat er bij iederen stand der schaal slechts voor ééne kleur geen parallaxis zal bestaan; voor iedere andere kleur is zij aanwezig.

Ten einde in dit gebrek te voorzien hebben wij eene kleine verandering laten aanbrengen aan de bevestiging van de schaal. Oorspronkelijk was het glazen plaatje, waarop de schaal is aangebracht, onbewegelijk bevestigd in eene koperen buis, en wel zoodanig, dat het plaatje loodregt stond op de optische as der lens, in wier brandpunt het geplaatst was. Wij hebben nu het glazen plaatje beweegbaar laten maken om eene verticale as, die door het midden der schaal gaat; de beweging wordt tot stand gebragt door twee fijne schroeven, in de rigting der genoemde optische as geplaatst, aan weerszijden van de as waarom het plaatje draait.

De wijze, waarop wij nu het instrument met deze

veranderde inrigting tot het gebruik hebben opgesteld, is de volgende. Eerst werd de buis met de spleet en de glazen lens voor den kijker van een universaal-instrument geplaatst, welke kijker vooraf, door instelling op eene vaste ster, voor evenwijdige stralen was ingesteld. De spleet werd nu zoo lang in de koperen buis in- of uitgeschoven, tot zij in den kijker van het universaal-instrument volkomen scherp werd gezien; zij stond toen juist in het brandpunt van de lens. Deze stand werd door eene insnijding in het koper herkenbaar gemaakt ¹⁾. Daarop werd deze koperen buis weder aan het voetstuk van het instrument bevestigd, de spleet met zonlicht verlicht, en nu de kijker zoo lang in- of uitgeschoven, totdat de Fraunhofersche strepen zoo scherp mogelijk zichtbaar waren. Ten laatste werd nu de schaal in den juiststen stand gebragt, hetgeen geschiedde door eerst de schaal in- of uit te schuiven, tot zij scherp werd gezien, en ze nu, door middel van de nieuw aangebragte schroeven, zoolang in deze of gene rigting te draaijen, totdat de parallaxis bij de Fraunhofersche strepen, zoowel in het rood als in het violet en de daartusschen gelegen kleuren, zoo klein mogelijk was gemaakt. Wij zeiden *zoo klein mogelijk*; want geheel laat de parallaxis zich op deze wijze geenszins opheffen: zij was alleen aanmerkelijk kleiner dan het vóór de aangebragte verandering mogelijk was ²⁾.

1) Eene dergelijke insnijding was reeds door STEINHEIL aangebragt, maar hare plaats verschilde eenigzins van de door ons bepaalde. Hetzelfde geldt van de insnijding in de koperen buis met de schaal: ook hier bragten wij eene nieuwe insnijding aan, die een weinig van de door den vervaardiger aangebragte verschilde.

2) In het voorgaande hebben wij slechts de voornaamste redenen vermeld, waarom verschillend gekleurde beelden der spleet niet alle gelijktijdig

Om nu bij de juiste plaatsbepaling eener streep den invloed der overblijvende kleine parallaxis nog zooveel mogelijk te elimineren, werd bij iedere aflezing de streep, door draaijing van den kijker, in het midden van het gezichtsveld gebragt; er worden steeds meerdere aflezingen gedaan, waarvan het gemiddelde genomen werd. Het is hoofdzakelijk bij de zeer zamengestelde spectra, welke de cyan- en de ammoniakvlam geven, dat deze methode werd gevolgd.

Voordat wij tot de proeven zelven overgaan, mogen hier nog enkele opgaven omtrent het instrument eene plaats vinden.

Het groote prisma heeft een' brekenden hoek van $59^{\circ} 56', 2$. De minimum-afwijkingen, bepaald met een goniometer van Babinet, en de daaruit afgeleide brekingsindices zijn:

	Dev. min.	Brekings-index.
voor de Fraunhofersche streep B:	$47^{\circ} 4'$	1,6094
" " " " D:	$47^{\circ} 42'$	1,6158
" " " " H:	$50^{\circ} 50'$	1,6476.

kunnen zamenvallen met het beeld der schaal; maar er bestaan er meerdere: de spleet heet geplaatst te zijn in het brandpunt der eerste lens, maar dit kan slechts waar zijn voor ééne kleur, voor alle andere kleuren staat de spleet *buiten* het brandpunt. — Het geheel is een zeer zamengesteld verschijnsel: men heeft eene spleet, door stralen van verschillende breeikbaarheid verlicht, en dat licht moet een scherp beeld van de spleet vormen *op het netvlies van ons oog*. Het licht moet gaan door de vier lenzen van het instrument (de astron. kijker bevat er drie) en daarna door de brekende media van het oog; deze vormen alle te zamen een zeer zamengesteld lenzenstelsel, waarin de verschillende kleuren alle verschillend gebroken worden. Geen wonder derhalve, dat de verschillend gekleurde beelden der spleet niet alle gelijktijdig scherp worden gezien, en dat de parallaxis zich hier niet gemakkelijk volkomen laat opheffen.

De astronomische kijker bezit eene vergrooting van $6\frac{1}{4}$ maal.

De grootte der schaaldeelen werd voor verschillende gedeelten der schaal bepaald, door middel van een universaal-instrument, hetwelk seconden aangaf. Die grootte werd binnen de fouten der waarneming overal dezelfde gevonden: de angulaire waarde van 10 schaaldeelen bedraagt bij ons instrument gemiddeld $19' 8''$.

Omtrent de opgaaf onzer aflezingen op de schaal hebben wij nog het volgende op te merken. Op de schaal is om de 10 strepen een cijfer geplaatst: die cijfers hebben wij tot tientallen verheven, zoodat de afstand van twee aangegevene strepen onze eenheid is. Onderdeelen van die eenheid werden bij schatting bepaald. Bij het gebruik was nu de schaal steeds zoodanig geplaatst, dat de gele sodium-streep, of wat hetzelfde is, de Fraunhofersche streep D, op 50,0 viel. De schaal werd bij den aanvang onzer onderzoekingen in dien stand gebracht en daarin gehouden; daar het evenwel mogelijk was, dat hare plaats door stooten of andere oorzaken, een weinig veranderde, zoo werd na iedere verplaatsing van het instrument, de plaats der sodium-streep op nieuw afgelezen. Het verschil bedroeg somwijlen 0,1 of 0,2; wanneer dit het geval was, werden alle aflezingen daarvoor gereduceerd door optelling of aftrekking van 0,1 of 0,2, zoodat *alle* hieronder opgegevene plaatsbepalingen betrekking hebben op zoodanigen stand der schaal, dat de sodium-streep valt op 50,0.

Wij willen hier nu laten volgen eene opgaaf van de plaats der voornaamste Fraunhofersche strepen op onze aldus ingerigte schaal. De volgende getallen zijn het gemiddelde van meerdere aflezingen.

A =	26
B =	30,5
C =	35,6
D =	50,0
E =	68,7
F =	72,3
G =	119,5
H =	150.

Bij deze waarnemingen was vóór de spleet een vlakke spiegel opgesteld, die het directe licht der zon in de behoorlijke rigting op de spleet wierp.

Nog een enkel woord over den invloed van de breedte der spleet, waarbij wij den redeneertrant van PLÜCKER in zijne eerste verhandeling „*Ueber die Constitution der electrischen Spectra der verschiedenen Gase und Dämpfe*”¹⁾ op den voet willen volgen. Verwijdert men het groote prisma en rigt men nu den kijker op de spleet, waarvóór eene lichtbron is geplaatst, dan ziet men, bij behoorlijke stelling van het oculair, een scherp verlicht beeld *van de spleet*. Het is daarbij onverschillig of de lichtbron breeder of smaller is, digt bij of ver van de spleet verwijderd; de breedte van het beeld hangt alleen af van de breedte der spleet. „Wenn das Prisma” (wij nemen hier de woorden van PLÜCKER over²⁾) „zwischen Spalt und Fernrohr gebracht wird und die Lichtquelle nur Strahlen von derselben Brechbarkeit aussendet, so wird das Bild des Spaltes abgelenkt und seine Breite bleibt dieselbe als vor der Ablenkung durch das Prisma. Wenn wir umgekehrt in dem Spectrum einen isolirten Streifen von der Breite des Spaltes beobachten,

1) Pogg. Ann. 107, p. 497.

2) Pogg. Ann. 107, p. 500.

„so schliessen wir daraus rückwärts, dass die Lichtquelle
 „Strahlen van der bezüglichlichen absoluten Brechbarkeit
 „aussendet, dass aber Strahlen, deren Brechbarkeit bis
 „zu gewissen Gränzen kleiner oder grösser ist, nicht
 „vorhanden.” Wij zien hiervan voorbeelden in de gele
 sodium-streep, de roode en de violette potassium-streep
 en in zeer vele andere gevallen meer. — „Wenn wir
 „die Breite des Spaltes ändern, so ändert sich in glei-
 „chem Verhältnisse die Breite des directen oder des
 „durch das Prisma abgelenkten Bildes, ohne dass, in
 „Folge der Erbreitung oder Verengung, die Intensität
 „des Lichtes wechselt. Wenn hierbei die Mitte des
 „Spaltes dieselbe bleibt, so bleibt es auch die Mitte des
 „Bildes;” en evenzoo, wanneer bijv. de regterzijde van
 de spleet dezelfde blijft, verandert ook (bij een' omkee-
 renden kijker) de linkerzijde van het beeld niet van
 plaats. — PLÜCKER gaat voort: „Nach dem Vorstehen-
 „den kann keiner der Streifen in den verschiedenen
 „Spectra schmärer erscheinen als das Bild des Spaltes
 „und damit sind auch die Beobachtungen in Ueberein-
 „stimmung. Breitere Streifen werden häufig beobach-
 „tet, *aber in den meisten Fällen lösen sich diese, bei*
 „*Verengung des Spaltes, in Streifen von einfacher Breite*
 „*auf*, die durch schwarze oder graue Streifen von ein-
 „ander getrennt sind.”

Zij nu de breedte van de spleet n , de breedte eener
 waargenomene streep m schaaldeelen, en zij $m > n$.
 Wanneer $m < 2n$ is, dan vallen twee strepen van en-
 kelvoudige breedte op elkander; zij bedekken elkander
 over eene uitgestrektheid van $2n - m$ schaaldeelen. Men
 ziet dan slechts ééne lichte streep, waarvan de inten-
 siteit in het midden over die $2n - m$ schaaldeelen grooter
 moet zijn, iets wat evenwel zelden is waar te nemen.

Maakt men nu de spleet naauwer totdat $m = 2n$ is, dan raken de beide enkelvoudige strepen elkander; zij vormen te zamen ééne enkele streep van de dubbele breedte. Maakt men de spleet nog naauwer, zoodat $m > 2n$ wordt, dan treden de beide strepen, die ieder voor zich eene enkelvoudige breedte van n schaaldeelen bezitten, afgezonderd van elkander te voorschijn; zij zijn door eene donkere streep ter breedte van $m - 2n$ schaaldeelen van elkander gescheiden. De afstand van het midden der beide strepen, welke onafhankelijk is van de breedte der spleet, bedraagt $m - n$ schaaldeelen.

Bij ons instrument is nu niet het midden der spleet onbewegelijk, maar eene der zijden. Het instrument werd steeds zoodanig gebruikt, dat, wanneer men van het groote prisma naar de spleet zag, de onbewegelijke zijde regts, de bewegelijke links was. Door den kijker gezien is het dan natuurlijk omgekeerd: bij het veranderen van de wijdte der spleet verandert ook de breedte der strepen, doch zoodanig, dat de linkerzijde van deze niet van plaats verandert, terwijl de toe- of afname in breedte alleen aan de regterzijde plaats vindt. Kon men de spleet terugbrengen tot eene mathematische lijn, zoo zou ook de door den kijker waargenomene streep eene mathematische lijn zijn. Zulks is nu in de werkelijkheid niet mogelijk: de spleet moet altijd eene meetbare breedte hebben, en derhalve ook de strepen. Denkt men zich nu bij eene zekere breedte van spleet en strepen, dat de spleet al naauwer en naauwer werd, tot zij ten laatste slechts eene mathematische lijn was, zoo zouden ook de strepen aan de regterzijde steeds in breedte afnemen, tot zij ten laatste waren overgegaan in mathematische lijnen, die zich dan zouden bevinden op dezelfde plaats, waar bij eene meetbare breedte der

spleet de linkergrenzen dier strepen zijn. Die linkergrenzen zijn derhalve de limieten, waartoe de strepen bij oneindig kleine spleetwijdte naderen. Het is om deze reden, dat wij, waar de plaats eener streep bepaald werd, steeds de *linkerzijde* hebben gemeten: op deze wijze zijn de metingen onafhankelijk gemaakt van de wijdte der spleet.

In het vervolg zullen wij het woord *streep* bij uitsluiting gebruiken voor zoodanige (lichte of donkere) gedeelten van het spectrum, wier breedte niet merkbaar grooter is dan met de breedte der spleet overeenkomstig is; eene zoodanige streep wordt dus gevormd door enkelvoudig licht. Voor merkbaar bredere gedeelten van het spectrum zullen wij het woord *band* gebruiken.

Een voorbeeld moge het voorgaande ophelderen. In het spectrum der vlam van cyangas komt een stelsel¹⁾ van vier blaauwe strepen voor, gelegen op 92,2, 93,6, 94,7 en 95,7. Beziet men dit stelsel met eene zeer breede spleet, b. v. met eene spleetwijdte = 2,0 schaaldeelen, dan zal dit stelsel zamenvloeijen tot een' breedden lichten *band*, zich uitstreckende van 92,2—97,7. Strepen zijn er dan niet in te onderscheiden, en zulks zal evenmin het geval zijn, wanneer men de spleetwijdte doet afnemen tot 1,4 schaaldeelen. Maakt men de spleet nu nog iets naauwer, brengt men ze b. v. tot eene breedte van 1,1, dan zal zich links (van 92,2—93,3) eene lichte *streep* laten onderscheiden; van 93,3—93,6 ziet men eene smalle donkere streep, en van 93,6—96,8 een' breedden lichten *band*. Maakt men de spleet nu

1) Door een *stelsel* van strepen verstaan wij eenige strepen, die zeer dicht bij elkander geplaatst zijn, doorgaans op grooteren afstand van de overige deelen van het spectrum.

weder naauwer, dan zal eindelijk ook deze laatste *band* zich oplossen in drie lichte *strepen*. Bedraagt b. v. de spleetwijdte 0,4 schaaldeelen, dan ziet men:

- 92,2—92,6 lichte streep;
- 92,6—93,6 donkere tusschenruimte;
- 93,6—94,0 lichte streep;
- 94,0—94,7 donkere tusschenruimte;
- 94,7—95,1 lichte streep;
- 95,1—95,7 donkere tusschenruimte;
- 95,7—96,1 lichte streep.

Bij de vraag of *alle banden* zich op deze wijze, bij genoegzame vernauwing der spleet, in strepen laten oplossen, zullen wij hier niet stilstaan. Wij willen alleen nog eenige zinsneden van PLÜCKER ¹⁾ aanhalen, welke hierop betrekking hebben; voor ons geval lezen daarin, in plaats van het woord *Minuten*, *Scalentheile*: „Vom theoretischen Gesichtspunkte aus würde „auch dem Auftreten von *einfachen hellen Streifen des „Spectrums, die mehr als Spaltbreite haben* ²⁾, nichts entgegenstehen. Solche Streifen würden ihre vollständige „Erklärung in der Annahme finden, dass die Lichtquelle „Strahlen von annähernd gleicher Intensität aussendet, „deren Brechungs-Coëfficienten innerhalb zweier engern „Gränzen, denen ein Unterschied in der Ablenkung von „*m—n* Minuten entspricht, continuïrlich wachsen, während Strahlen, deren Brechungs-Coëfficienten jene Gränzen überschreiten, auf beiden Seiten fehlen. Die Breite „der Streifen dieser Art müsste, wenn der Spalt immer enger würde, abnehmen und bei unendlich engem „Spalte auf *m—n* Minuten sich reducirën.”

1) Pogg. Ann. 107, p. 502.

2) Volgens onze zoo even opgegevene benoemingswijze zouden wij hier van *banden* spreken.

Eene andere vraag is het, welke breedte der spleet nu de geschiktste is bij het waarnemen van een spectrum. Op deze vraag laat zich slechts een antwoord in algemeenen zin geven. De breedte der spleet moet zich regelen naar de helheid van het spectrum, of liever naar de helheid van het gedeelte van het spectrum, dat men beschouwt. Derhalve zal in het algemeen voor zeer helle gedeelten eene smalle, voor lichtzwakke gedeelten van het spectrum eene bredere spleet te verkiezen zijn. Het boven reeds als voorbeeld genomen blaauwe strepen-stelsel in het spectrum der cyanvlam moge ook hier weder tot voorbeeld dienen. Zooals wij later zien zullen hangt de licht-intensiteit van dit stelsel af van de temperatuur der vlam: verbrandt men cyan in oxygenium, dan is het zeer intens, verbrandt men cyan in stikstofoxydule (waarbij de temperatuur der vlam veel lager is, zie Hoofdst. III.) dan is de licht-intensiteit zeer gering. In het eerste geval ziet men dit stelsel bij breede spleet als een' zeer hellen lichten band; de groote licht-intensiteit laat hier nu toe, de spleet zeer naauw te maken, zoo naauw dat de strepen zich afzonderlijk laten onderscheiden. In het tweede geval ziet men het stelsel bij breede spleet ook als een' lichten band, die echter zeer flauw is; maakt men hier de spleet naauwer, dan wordt het licht spoedig zoo zwak, dat zich niets meer laat onderscheiden. Derhalve: in het eerste geval, bij groote licht-intensiteit, ziet men meer bij *geringe* breedte der spleet, in het tweede geval, bij zwakke licht-intensiteit, ziet men meer bij *groote* spleetwijdte. In de meeste zamengestelde spectra komen nu helle en lichtzwakke gedeelten voor. Om dus zoo veel mogelijk te onderscheiden moet men als het ware met de hand aan de mikrometerschroef der spleet zitten; men moet

de spleet onophoudelijk nu eens wijder, dan weder nauwer maken, ten einde voor ieder gedeelte die breedte der spleet te zoeken, waarbij het meest en het best wordt gezien. Zeer dikwijls loopen de spectra aan de beide uiteinden zeer zacht uit: het licht is aan de uiteinden zeer zwak. Wil men nu de uiterste grenzen bepalen, waar nog licht waarneembaar is, zoo doot men het best de spleet zeer breed te maken; het licht wint daardoor zeer veel aan intensiteit en het zwakke rood laat zich nu doorgaans veel verder vervolgen. Bij het violet is het even zoo; alleen ziet men dit zóóveel te ver als de breedte van de spleet bedraagt.

Wij zeiden zoo even, dat men, om zoo veel en zoo goed mogelijk te zien, de breedte der spleet moet regelen naar de licht-intensiteit van dat gedeelte van het spectrum, hetwelk men beschouwt. Tot datzelfde doel moet nu nog aan eene tweede voorwaarde worden voldaan, welke de verlichting der schaal betreft. Wanneer twee voorwerpen zeer ongelijk verlicht zijn, laat zich het zwakst verlichte veel moeilijker onderscheiden, dan wanneer die voorwerpen nagenoeg even sterk zijn verlicht. Even zoo laat zich nu bij ons instrument eene flauwe streep in het spectrum zeer moeilijk (of soms in het geheel niet) waarnemen, wanneer de schaal sterk verlicht is; en wanneer de schaal zwak is verlicht, kan men de verdeelings-strepen niet zien op de plaats waar zich zeer helle strepen in het spectrum bevinden. Evenals de breedte der spleet moet zich dus ook de verlichting der schaal regelen naar de intensiteit van het licht in het spectrum. — Wij verlichtten onze schaal met een' Bunsenschen gasbrander, zoodanig als er door STEINHEIL twee bij het instrument werden afgeleverd. Die branders nu zijn zoodanig ingerigt, dat men den toevoer

van lucht in het nog niet verbrande gas volkomen kan regelen; door den ring, welke de halfcirkelvormige opening, waardoor de lucht in de buis van den brander stroomt, geheel of gedeeltelijk kan sluiten, te draaijen, kan men naar willekeur meer of minder lucht met het gas vermengen en daardoor binnen zekere grenzen iedere mogelijke lichtsterkte verkrijgen. Een dergelijke brander is bij uitnemendheid geschikt om de schaal te verlichten, wanneer men (zooals bijna altijd het geval is) een spectrum beschouwt, waar helle en lichtzwakke gedeelten afwisselend in voorkomen. Wanneer men de plaats eener streep wil bepalen is het een noodzakelijk vereischte, dat de streep en de schaal, ter plaatse waar die streep zich bevindt, gelijktijdig duidelijk worden gezien; en dewijl nu daartoe de schaal, zooals wij zoo even opmerkten, voor helle strepen sterk, voor lichtzwakke strepen flauw verlicht moet zijn, zoo is het noodig de intensiteit der lichtbron, die de schaal verlicht, gemakkelijk te kunnen veranderen, en die verandering brengt men *zeer gemakkelijk* te woeg door draaijing van den bovengenoemden ring. De wijze, waarop wij zamengestelde spectra waarnamen, was dus deze: wij plaatsten het oog voor den kijker, de regterhand aan de mikrometerschroef der spleet en de linkerhand aan den ring des branders, die de schaal verlichtte.

Wanneer helle strepen in een spectrum optreden geeft men aan het aangrenzende, minder sterke licht den naam van *achtergrond*. Die achtergrond nu kan of op zich zelf nog een vrij sterk licht bezitten, of een zeer zwak licht vertoonen, of wel geheel duister zijn. Wanneer de achtergrond vrij sterk verlicht is, bezit dat licht de kleur, overeenkomstig met het deel van het spectrum, waarin het voorkomt. Is daarentegen het

licht van den achtergrond zeer zwak, zoo heeft dit niet altijd meer plaats: men kan dan dikwijls wel licht, maar geene kleur meer onderscheiden. Wij willen deze inleiding besluiten met weder eenige zinsneden van PLÜCKER ¹⁾ aan te halen, waarin hij over het genoemde punt handelt. „Der Hintergrund des Spectrums auf welchem die hellen farbigen Streifen aufstehen, ist nur in selten Fällen und nur stellenweise absolut schwarz. Er hat zuweilen eine schwach hervortretende, der jedesmaligen Stelle entsprechende Färbung. Oft ist keine bestimmte Farbe zu erkennen und es tritt ein bestimmtes Grau auf, das man sich durch eine fortwährende Intensitäts-Abnahme einer prismatischen Farbe nur unter der Voraussetzung erklären kann, dass der Licht-eindruck auch dennoch stattfindet, wenn die Unterscheidung von Farbe für das Auge bereits aufgehört hat.”

1) Pogg. Ann. 107, p. 503.

Wij gaan nu over tot de beschrijving onzer proeven omtrent de spectra van eenige vlammen. Deze proeven werden gedaan in een' der uitnemende kelders van het Utrechtsche Laboratorium, welke voor het daglicht geheel ontoegankelijk was gemaakt en zoo noodig door gaslicht werd verlicht. Wij wenden ons in de eerste plaats tot het

Spectrum der vlam van Hydrogenium.

Het hydrogenium werd steeds onmiddellijk vóór de proef bereid uit handelszink en verdund zwavelzuur; het werd gevoerd door eene buis met natronkalk en vervolgens over chloorcalcium gedroogd. De verbranding geschiedde:

- A. in lucht.
- B. in zuurstof.
- C. in stikstofoxydule.
- D. in stikstofoxyde.
- E. in chloor.

A. Vlam van hydrogenium in lucht.

Bij het gebruik van een' glazen brander verbrandt hydrogenium met eene gele vlam. Het spectrum bestaat uit eene zeer helle sodium-streep en uit een weinig uiterst flauw licht aan weêrsijden daarvan. Dit licht strekt zich uit van het rood tot het blaauw; het is zoo flauw dat er zich naauwelijks kleuren laten onderscheiden,

behalve het groen, waar het licht het sterkst is. Van strepen was daarin, ook bij zeer geringe spleetwijdte, niet het minste te bespeuren. — Laat men hydrogenium uit eene glazen buis in de lucht stroomen, en ontsteekt men het uitstroomende gas, zoo is de vlam in de eerste oogenblikken bijna onzichtbaar; in het spectrum is dan de sodiumstreep zeer flauw. Zeer spoedig echter wordt het glas heet, de vlam verkrijgt eene gele kleur, en de sodiumstreep in het spectrum wordt zeer sterk. Het is dus duidelijk dat het sodium van het glas hier de oorzaak is van het gele licht: eerst wanneer het glas heet is geworden, kan zich sodium of eene sodium-verbinding daaruit vervlugtigen.

Wanneer hydrogenium uit eene goed gereinigde metalen buis brandt, is de vlam veel minder sterk lichtend. Wij gebruikten eene buis van geelkoper en eene buis van platina; in beide gevallen was de vlam bijna onzichtbaar, en het spectrum bestond uit eene flauwe sodiumstreep en hetzelfde zoo straks genoemde flauwe licht, waarvan het groen het sterkst was.

B. Vlam van hydrogenium in zuurstof.

Deze verbranding geschiedde door middel van twee concentrische buizen, waarvan de eene cirkelvormig was en de tweede ringvormig daaromheen was geplaatst. Een dergelijk stelsel van twee buizen zullen wij met den naam van *dubbel-buis* aanduiden. Wij gebruikten twee dergelijke dubbel-buizen, beide uit geelkoper vervaardigd, welke van elkander alleen in de wijdte der openingen verschilden. Die met de naauwste openingen zullen wij de *naauwere*, die met de wijdste de *wijdere* dubbel-buis noemen.

De zuurstof, waarmede het hydrogenium verbrand werd, was bereid door verhitting van bruinsteen en opgevangen in een' met water gevulden ijzeren gashouder. Vóór de verbranding werd zij gevoerd door eene waschflesch met zwavelzuur, door eene buis met natronkalk en door eene buis met chloorcalcium.

Wanneer het uiteinde der geelkoperen buis volkomen blank geschuurd was, waren vlam en spectrum van het hydrogenium gelijk aan die onder A bij de verbranding uit geelkoper of platina beschreven. Alleen was de sodiumstreep bij het verbranden in zuurstof veel sterker. Overigens was van strepen niets waar te nemen. Was daarentegen het uiteinde der geelkoperen buis een weinig geoxydeerd, zoo was de vlam prachtig groen en het spectrum vertoonde, behalve de sterke sodiumstreep, zeer vele helle strepen in het rood, groen en blaauw. Maar het is duidelijk dat men geen zuivere hydrogeniumvlam meer heeft en dat de medegevoerde of vervluchtigde metaaldeeltjes de oorzaak zijn van die roode, groene en blaauwe strepen. Het was dan ook zeer gemakkelijk om aan te toonen, dat de voornaamste dier strepen dezelfde waren als die, welke men waarneemt bij het inbrengen van koperchloride in de kleurlooze gasvlam.

De verschijnselen waren volkomen dezelfde, hetzij de zuurstof uit de binnenste en het hydrogenium uit de buitenste buis, dan wel omgekeerd, stroomden.

C. Vlam van hydrogenium in stikstofoxydule.

Terwijl het invoeren van oxygenium in eene hydrogeniumvlam deze veel kleiner maakt, doet het invoeren van stikstofoxydule dezelfde vlam aanmerkelijk in uit-

gebreedheid toenemen. Zij verkrijgt daarbij een geheel ander voorkomen; zij is nu licht groen van kleur, of liever, zij is omgeven met een nieuw, vooral aan den top der vlam sterk ontwikkeld omhulsel.

Het stikstofoxydule, hetwelk bij deze proeven werd aangewend, werd onmiddellijk vóór de verbranding bereid door verhitting van nitras ammoniae; het gas werd door eene buis met natronkalk, door eene U-vormige buis met puimsteen, welke met eene geconcentreerde oplossing van sulphas ferrosus bevochtigd was, en door eene buis met chloorcalcium gevoerd. De verbranding geschiedde met de wijdere geelkoperen dubbel-buis (zie pag. 81).

Hydrogenium en stikstofoxydule, alzoo te zamen verbrand, geven, gelijk wij gezegd hebben, eene groene vlam. Het spectrum van die vlam is volkomen onafgebroken, zonder sodiumstreep wanneer de brander goed gereinigd is. Het strekte zich op onze schaal uit van 35—130 (vorg. pag. 70); alle kleuren zijn derhalve aanwezig, maar oranje en geel zijn zeer flaauw, het groen is vrij sterk, blaauw en violet zijn weder zeer zwak. Noch van lichte, noch van donkere strepen was eenig spoor te zien.

Toen wij deze proef alzoo eenige malen hadden gedaan, rees de bedenking bij ons op, of ook het koper van den brander de oorzaak kon zijn van het genoemde groene licht. Ten einde dit te toetsen, rigtten wij de proef op de volgende wijze in. Eenige flesschen van circa 2 liters inhoud werden gevuld met stikstofoxydule, hetwelk werd opgevangen boven eene geconcentreerde oplossing van keukenzout; het gas werd op de zoo even beschrevene wijze bereid en gezuiverd (door natronkalk, oplossing van sulphas ferrosus en chloorcalcium). Door

den hals der flesch werd nu eene dubbel omgebogen glazen buis ingebracht, welke het hydrogenium aanvoerde en aan haar uiteinde met een kokertje, uit platinablad ¹⁾ vervaardigd, kon voorzien worden. Men kon alzoo het hydrogenium in eene atmosfeer van stikstofoxydule doen branden uit glas of uit platina.

Het hydrogenium werd in de lucht ontstoken en brandende in de flesch gebragt. — Hierbij bleek het nu, dat, zoowel bij het branden uit glas als uit platina, vlam en spectrum zich evenzoo vertoonden als bij de verbranding uit geelkoper, zoodat het koper hier niet de groene kleur veroorzaakte. Dat groene licht derhalve, hetwelk bij prismatische ontleding een onafgebroken spectrum geeft van rood tot het begin van het violet, waarin alle kleuren flauw zijn, maar het groen zeer sterk optreedt, — dat licht is eigen aan de verbranding van H in NO.

Dompelt men eene hydrogeniumvlam in eene flesch met stikstofoxydule, zoo wordt die vlam aanstonds zeer sterk vergroot; naarmate NO vermindert, wordt de vlam nog grooter; maar verliest tevens aan lichtsterkte. Bij de eerste indompeling is het licht zoo sterk, dat de groene kleur zich zeer gemakkelijk bij sterk daglicht laat onderscheiden; zeer spoedig echter neemt het licht af en is, nog voordat de vlam wordt uitgedoofd, zoo flauw geworden, dat men een donker vertrek behoeft om de vlam te zien. Het spreekt van zelf, dat, naarmate de licht-intensiteit der vlam grooter is, ook het spectrum te meer lichtsterkte zal bezitten. Bij het verminderen van de lichtsterkte nu verdwijnen eerst de

1) Dit platina was met salpeterzuur uitgekookt, met gedestilleerd water afgespoeld en daarop zeer sterk gegloeid.

einden van het spectrum (rood en violet), daarna blaauw, oranje en geel, terwijl het groen het langst zichtbaar blijft.

Er is nog een feit bij de beschrevene verbranding van hydrogenium in eene atmosfeer van stikstofoxydule, hetwelk hier vermelding verdient. Wanneer het hydrogenium een' korten tijd in de flesch met NO gebrand heeft, is de inhoud der flesch rood gekleurd, en ook de reuk verraadt het aanwezen van NO_3 of NO_4 . Laat men de verbranding voortduren, zoo verdwijnen de dampen weder. — Hoedanig nu NO meer zuurstof opneemt is niet met zekerheid te bepalen. Waarschijnlijk wordt er eerst NO_2 gevormd, hetwelk dan met de zuurstof der lucht, welke door den geopenden hals der flesch toegang heeft, NO_3 of NO_4 doct ontstaan. Maar hoe ontstaat er NO_2 ? is dit het gevolg van directe verbinding van NO met de ingedrongen zuurstof der dampkringslucht, of wel, wordt een deel van het stikstofoxydule zoodanig door H ontleed, dat er ontstaat NO_2 en NH_3 ? Dit laatste zou kunnen geschieden volgens eene der vergelijkingen: $3\text{H} + 2\text{NO} = \text{NH}_3 + \text{NO}_2$,
 $3\text{H} + 4\text{NO} = \text{NH}_3 + 2\text{NO}_2 + \text{N}$, of in het algemeen $3\text{H} + 2x\text{NO} = \text{NH}_3 + x\text{NO}_2 + (x-1)\text{N}$, wanneer x een geheel getal beteekent. Ammoniak regtstreeks aan te toonen gelukte ons niet: na affloop der verbranding werd iedere flesch met een weinig gedestilleerd water geschud, welk vocht daarna, met potasch en een staafje met zoutzuur, geen zekere reactie op ammoniak opleverde; ééns slechts zagen wij bij de verbranding een' kleinen witten nevel in de flesch ontstaan, welligt van nitris of nitras ammoniac, maar in het water, waarmee die flesch werd omgespoeld, liet zich geen ammoniak meer aantoonen. Doch de afwezigheid van

de reactie op NH_3 is nog geen bewijs, dat NO_2 en NH_3 niet gelijktijdig ontstaan. Merken wij op, dat de vorming van NO_2 alleen plaats heeft in den aanvang der verbranding, wanneer er NO in overmaat is. Men zal dus in de bovengenoemde vergelijking aan x eene groote waarde kunnen geven, en dan zal de hoeveelheid NH_3 , die ontstaat, zeer klein zijn ten opzichte van het gevormde NO_2 ¹⁾. Van dit laatste nu ontstaat reeds weinig, derhalve zal de hoeveelheid van NH_3 zoo klein kunnen zijn, dat zij aan het onderzoek ontsnapt.

Wanneer wij nog opmerken, dat volgens KUHLMANN ²⁾, bij het voeren van een mengsel van H en NO (H in overmaat) over verhitte platina-spons, behalve water ook ammoniak gevormd wordt, zoo schijnt het wel, dat de laatst genoemde wijze van ontleding, waarbij NO_2 en NH_3 gelijktijdig optreden (al is het dan ook in zeer verschillende hoeveelheden), hier de waarschijnlijkste is.

Ten slotte voegen wij hier nog bij, dat er opgegeven wordt, dat NO , door eene roodgloeiende porceleinen buis gevoerd, als ontledingsproducten geeft: N , O en NO_4 ³⁾; — d. i. NO doet NO_4 ontstaan zonder H en dus zonder vorming van NH_3 . Volgens FAVRE en SILBERMANN wordt NO bij de roode gloeihitte geheel ontleed in N en O ⁴⁾.

D. Vlam van hydrogenium in stikstofoxyde.

Wij willen hier aanvangen met te vermelden wat wij

1) Stelt men in die vergelijking $\text{H} =$ oneindig groot, dan wordt zij:
 $2\text{NO} = \text{NO}_2 + \text{N}$.

2) Ann. Chem. u. Pharm. 29, p. 286.

3) GRAHAM-OTTO. Lehrb. d. Chem. 3tte Aufl. II. 1, p. 181.

4) Ann. Chim. et Phys. (3). 36, p. 14.

elders omtrent de verbranding van H in NO_2 vinden opgeteekend. GRAHAM-OTTO ¹⁾ geeft van het stikstofoxyde op: „Ein Gemenge aus dem Gase und Wasserstoffgas wird nicht durch den elektrischen Funken oder durch eine Flamme zum Explodiren gebracht, es färbt aber die Flamme des in der Luft brennenden Wasserstoffgases grünlich.” — En bij PELOUZE en FRÉMY ²⁾ lezen wij: „Un mélange de deutoxyde d'azote et d'hydrogène peut s'enflammer et brûle avec une flamme verte; si l'on fait passer ce mélange sur de la mousse de platine ou sur du peroxyde de fer chauffé, il se produit de l'eau et de l'ammoniaque.” Derhalve ten deele elkander weersprekende opgaven.

Ziehier wat wij hieromtrent hebben waargenomen. Stikstofoxyde werd bereid uit koper en verdund salpeterzuur (spec. gew.=1,20), waarbij de ontwikkelingsflesch door water werd afgekoeld; het gas werd door eene buis met natronkalk geleid en boven water in flesschen van 1—2 liters inhoud opgevangen. Het hydrogenium brandde uit dezelfde platinabuis, die bij C gebruikt was; de vlam was in de lucht bijna kleurloos, en haar spectrum vertoonde slechts eene zwakke sodiumstreep. Wanneer nu de hydrogeniumvlam in de flesch met stikstofoxyde werd gedompeld, werd de vlam oogenblikkelijk uitgedoofd. Werd de vlam in den hals der flesch gehouden, zoodat alzoo nog zuurstof van de dampkringslucht kon toetreden, dan bleef zij voortbranden, en wel op volkomen dezelfde wijze als in stikstofoxydule: de vlam was zeer sterk vergroot en met een zwak lichtend, groen omhulsel omgeven. Het spectrum was ook vol-

1) Lehrb. d. Chem. 3te Aufl. II. 1, p. 185.

2) Traité de Chimie. 3ième Edit. 1, p. 371.

komen gelijk aan dat bij de verbranding van H in NO: het strokte zich uit van 30—130, vertoonde alle kleuren, waarvan het groen veel sterker dan de overige, violet zeer zwak; de sodiumstroep was flaauw, van andere strepen was niets te zien. Dezelfde verschijnselen, hoewel zwakker, treden op wanneer men de hydrogeniumvlam 1—2 c. m. boven den geopenden hals der flesch houdt; er diffundeert dan genoeg NO₂ om de vlam groen te kleuren. Het spreekt van zelf, dat bij al deze proeven de inhoud der flesch zeer spoedig donker roodbruin werd gekleurd.

Door de hydrogeniumvlam zeer langzaam in de flesch te doen dalen, kan men hare uitdooving voorkomen; zij blijft dan echter niet voortbranden aan het einde der uitstroomingshuis, maar in den hals der flesch, dáár waar het mengsel van H en NO₂ met dampkringslucht in aanraking komt.

Het resultaat van deze proeven is derhalve: het verschil in de mate van ontbrandbaarheid daargelaten, geven NO en NO₂ bij verbranding van H dezelfde vlam met hetzelfde spectrum. Of er bij de verbranding van H in NO₂ ook ammoniak gevormd wordt konden wij niet onderzoeken, daar het ons niet gelukte H in de flesch met NO₂ te doen branden.

E. Vlam van hydrogenium in chloor.

Deze verbranding geschiedde in met chloor gevulde flesschen van 2 liters inhoud. Het hydrogenium brandde uit dezelfde glazen buis, die bij C en D (pag. 84) gebruikt was, en aan haar uiteinde met een kokertje van platina kon voorzien worden, zoodat men het hydrogenium naar verkiezing uit glas of uit platina kon

doen branden; het werd in de lucht ontstoken en brandende in de met chloor gevulde flesschen gedompeld. Het chloor was bereid uit bruinsteen en zoutzuur en door water gewasschen.

De vlam, op deze wijze verkregen, hetzij uit glas, hetzij uit platina brandende, bezit een zeer eigenaardig voorkomen; zij is groot, weinig lichtend, bleek groenachtig. Het spectrum is volkomen onafgebroken, van rood tot violet, en alle kleuren zijn betrekkelijk nagevoeg even sterk; het groen alleen is een weinig sterker. Overal is de lichtsterkte klein.

De sodiumstreep was, zoowel bij het branden uit glas als uit platina, zeer flaauw.

Naarmate het chloor in de flesch vermindert breidt de vlam zich uit: zij wordt aanmerkelijk veel grooter, maar te gelijk lichtzwakker. Het spectrum verliest dan ook aan lichtsterkte: eerst verdwijnt het violet, daarna het blaauw, en het groen is het langst zichtbaar; dit verdwijnt eerst op het oogenblik dat de vlam wordt uitgebluscht.

Ten slotte moeten wij, wat het verbranden van hydrogenium aangaat, hier nog bijvoegen, dat wij bij geene der vijf beschrevene vlammen eene oplossing van sulphas chinini in het minst zagen fluoresceren.

Spectrum der vlam van kooloxyde.

Het kooloxyde werd bereid door gekristalliseerd acidum oxalicum met sterk zwavelzuur te ontleden en het

resulterende gasmengsel door eene lange buis met natronkalk te voeren. Het gas werd opgevangen boven water in een' glazen gashouder.

Onmiddellijk vóór de verbranding werd het nogmaals door eene buis met natronkalk geleid en vervolgens over chloorcalcium gedroogd. — Het kooloxyde werd verbrand:

- A. in lucht;
- B. in zuurstof;
- C. in stikstofoxydule.

A. Vlam van kooloxyde in lucht.

Omtrent het verbranden van kooloxyde in dampkringslucht hebben wij eene opmerking te maken over eene zaak, die mogelijk bekend is, maar die wij toch nergens te boek gesteld hebben aangetroffen. Zij is deze. Wanneer het gas met eenigzins aanmerkelijke snelheid uit eene naauwe opening stroomt, laat het zich niet ontsteken; het blijft alleen voortbranden wanneer men de uitstroomingssnelheid klein maakt. Dit kan men nu, bij eene gegeven drukking van het gas, op tweeërlei wijze verkrijgen, namelijk òf door den toevoer van het gas te verminderen (waarbij men natuurlijk slechts eene zeer kleine vlam verkrijgt), òf door eene wijdere opening te gebruiken. Is de opening wijd genoeg, zoo kan men eene vlam van willekeurige grootte verkrijgen. Hetzelfde is van toepassing bij de verbranding van CO in O en in NO.

De oorzaak van dit verschijnsel is zonder twijfel gelegen in de sterke afkoeling door den snellen gasstroom.

Eene zeer eenvoudige proef, welke mede hiervoor pleit, is deze: wanneer men bij eene kleine vlam van kooloxyde, hetwelk uit eene verticale buis uitstroomt, een' dunnen platinadraad langzaam in een horizontaal vlak over de opening heen beweegt, zoodanig dat de draad de vlam op hare halve hoogte raakt, dan ziet men, bij het verder bewegen des draads, de verbranding ophouden in de onmiddelijke nabijheid van het koude platina; beweegt men den draad een weinig sneller, zoo is het als of de vlam er over heen springt. Een iets dikkere platinadraad, in de vlam gehouden, dooft haar oogenblikkelijk uit.

De kleur der vlam is fraai blaauw. Men kan gemakkelijk drie deelen onderscheiden: inwendig een' donkeren kegel; daaromheen eene breede kegelvormige laag, welke het eigentlijk lichtende deel der vlam uitmaakt, en het sterkst lichtend is in de nabijheid van den donkeren kegel, waarvan de lichtende laag scherp is afgescheiden. Eindelijk een zeer weinig lichtend omhulsel, hetwelk van het vorige deel minder scherp is afgescheiden; aan de onderste helft der vlam is het smal, aan den top zeer sterk ontwikkeld.

De vlam doet eene oplossing van sulphas chinini fraai fluoresceren.

Het spectrum is volkomen onafgebroken en vertoont niet het minste spoor noch van lichte, noch van donkere strepen. Het strekt zich op onze schaal uit van 35 tot ongeveer 140 (verg. pag. 70). Het rood, oranje en geel zijn zeer zwak, groen, blaauw en violet daarentegen veel sterker. Een platinadraad, in het heetste deel der vlam gehouden, gaf een spectrum van 20 tot 110; rood, oranje en geel waren daarin *veel* sterker, het groen nog een weinig sterker dan in het spectrum

der vlam zelve; het blaauwgroen was in beide spectra ongeveer gelijk; het blaauw was in het spectrum van het gloeiende platina zeer zwak, het violet ontbrak daarin geheel.

Uit deze vergelijking van het spectrum der vlam van kooloxyde met dat van het in diezelfde vlam gloeiende platina blijkt ten duidelijkste, dat het onafgebrokene licht van het eerste spectrum niet afkomstig is van vaste deeltjes, die in gloeiing verkeeren. Wij komen later op dit onderwerp terug.

Opmerkelijk is het nog, dat in het spectrum der vlam van kooloxyde, hetzij dit gas uit glas of uit geelkoper brandt, geen spoor van de sodiumstreep is te zien, mits het glas en het metaal uitwendig goed gereinigd zijn. Luchtstofjes alleen doen die streep soms voor een oogenblik te voorschijn treden. Aangezien sterk verhit glas altijd de sodiumstreep vertoont, kunnen wij hieruit het besluit trekken, dat de uitstreamings-opening bij het verbranden van kooloxyde *niet* sterk verhit wordt: een feit alzoo, dat volkomen in overeenstemming is met hetgeen wij boven (pag. 90) zeiden omtrent de afkoeling door dit gas veroorzaakt.

B. Vlam van kooloxyde in zuurstof.

Voert men zuurstof in eene vlam van kooloxyde in dampkringslucht, zoo neemt men de volgende veranderingen waar. In de eerste plaats verandert de grootte der vlam: zij wordt kleiner, doch niet veel. De betrekkelijke grootte van de drie deelen der vlam, zoo als wij die boven onderscheiden hebben, verandert daarentegen aanmerkelijk: het lichtende gedeelte krimpt sterk te zamen, het weinig lichtende omhulsel is veel grooter

geworden en is in het bovenste deel geelachtig gekleurd. Ofschoon het lichtende deel der vlam in uitgebreidheid is afgenomen, is de licht-intensiteit aanzienlijk vermeerderd.

De vlam van kooloxyde in zuurstof doet sulphas chinini fraai fluoresceren, doch niet of slechts zeer weinig sterker dan de vlam van kooloxyde in dampkringslicht.

Het spectrum is volkomen onafgebroken, zonder een spoor van strepen te vertoonen, ook bij zeer geringe spleetwijdte. Het strekt zich uit van 35 tot ongeveer 150. De verdeling der kleuren is dezelfde als bij de vlam in lucht: rood, oranje en geel zijn flauw, blaauw en violet het sterkst. Een platinadraad, in het heetste deel der vlam gehouden, gaf een spectrum van 20 tot 135. De vergelijking der beide spectra deed het verschil in intensiteit der verschillende kleuren zeer goed uitkomen: in het spectrum van den platinadraad waren rood, oranje en geel veel intenser, het groen een weinig sterker dan in het spectrum der vlam, het blaauw was in beide spectra nagenoeg even sterk, terwijl het violet in het spectrum der vlam in intensiteit verre de overhand had.

De zuurstof, die bij deze proeven gebruikt werd, was dezelfde als die bij de verbranding van hydrogenium, en werd op dezelfde wijze aangewend. Daar kooloxyde, zoo als wij boven reeds aanmerkten, uit eene naauwe opening stroomende zich niet laat ontsteken, zelfs niet wanneer er gelyktijdig zuurstof wordt aangevoerd, gebruikten wij hierbij de *wijdere* dubbelbuis (zie pag. 81), en even zoo bij C. Zuurstof van buiten en kooloxyde van binnen of omgekeerd gaf in alles volmaakt hetzelfde.

C. Vlam van kooloxyde in stikstofoxydule.

Voert men stikstofoxydule in eene vlam van kooloxyde in dampkringslucht, zoo neemt het lichtend vermogen der vlam toe, doch het blijft kleiner dan bij de invoering van zuurstof. Het lichtende deel krimpt een weinig te zamen, het donkere omhulsel daarentegen neemt zeer aanmerkelijk in uitgebreidheid toe en is in het bovenste deel duidelijk geelgroen gekleurd; door de uitgebreidheid van dit omhulsel is de geheele vlam veel grooter dan bij de verbranding in dampkringslucht.

Het vermogen om fluorescentie bij sulphas chinini op te wekken is volkomen gelijk aan dat van de vlam in lucht.

Ook het spectrum is daaraan volkomen gelijk: het strekt zich uit van 35 tot 140. Een platinadraad, in de vlam gehouden, gaf een spectrum van 25 tot 100; het groen in dit spectrum was in intensiteit gelijk aan het groen in het spectrum der vlam, rood en geel waren veel sterker en het blaauw was zeer zwak in het spectrum van het gloeiende platina.

Het stikstofoxydule werd bij deze proeven bereid en gezuiverd als bij de verbranding van het hydrogenium (zie pag. 83); alleen was de U-vormige buis met sulphas ferrosus weggelaten en vervangen door eene U-vormige buis met puimsteen en zwavelzuur ¹⁾.

1) De ondervinding leerde namelijk, dat bij langzame verhitting van den nitras ammoniac, de oplossing van sulphus ferrosus nimmer verkleurd wordt, dat er alzoo geen NO_2 ontstaat; daarentegen kunnen zeer ligtelijk kleine deeltjes van het ammoniakzout in de buis met natronkalk geraken en aldaar aanleiding geven tot ontwikkeling van ammoniak, welk gas ook door eene oplossing van sulphas ferrosus, maar veel zekerder nog door zwavelzuur wordt teruggehouden.

Spectra der vlammen van koolwaterstoffen.

Reeds in 1856 ¹⁾ heeft WILLIAM SWAN (verg. pag. 23) zich met het onderzoek der spectra van koolwaterstofvlammen bezig gehouden, en die spectra uit zoo verschillende gezigtspunten waargenomen, dat wij met onze proeven er niet lang bij zijn blijven stilstaan. Wij willen den arbeid van SWAN hier nogmaals in het kort herinneren.

Gelijk wij pag. 23 reeds opgemerkt hebben kwam SWAN tot het resultaat, dat alle koolwaterstofverbindingen bij verbranding hetzelfde spectrum geven, hetzij zij alleen uit C en H bestaan, hetzij zij daarenboven O bevatten. Hij leidde dit resultaat af uit de vlammen der volgende stoffen:

Ligt koolwaterstof	C_2H_4 .	
Olievormend gas	C_4H_4 .	
Paraffine	$C_{20}H_{20}$.	
Terpentijnolie	$C_{20}H_{16}$.	
Methyl-ether	C_2H_8O .	
„ alkohol	$C_2H_4O_2$.	
Aethyl-ether	C_4H_8O .	
„ alkohol	$C_4H_6O_2$.	
Glycerine	$C_6H_8O_6$.	
Kampher	$C_{20}H_{16}O_3$.	
Spermaceti	$C_{64}H_{66}O_4$.	
Was	} van niet bepaalde za-	menstelling.
Talk		
Steenkolengas		
Steenkolen-naphta		

Het is bekend, dat verscheidene dezer lichamen met

1) Voor dat SWAN de identiteit van het spectrum van alle koolwaterstoffen had bewezen, was het licht van koolwaterstofvlammen reeds prismatisch ontleed door WOLLASTON (pag. 20), door FRAUNHOFER (pag. 20), door FABIAN VON WREDE (pag. 21), door MATTHIËSSON (pag. 21) en door DRAPER (pag. 22).

eene sterk lichtende, sommige zelfs met eene rook gevende vlam verbranden; beide zaken zijn het gevolg van de afscheiding van kooldeeltjes, die eenigen tijd in de vlam gloeiend blijven alvorens te verbranden of onverbrand daaruit te ontwijken. Die gloeiende kooldeeltjes geven, evenals alle vaste lichamen, een onafgebroken spectrum, doorgaans van groote licht-intensiteit, hetwelk de waarneming van andere voorhandene strepen in hooge mate belemmert. Om de afscheiding dier kooldeeltjes te voorkomen maakte SWAN van een zeer eenvoudig middel gebruik: door middel van een' blaastoestel blies hij lucht in de vlam, en wel zooveel dat de vlam niet meer lichtend was, d. i. dat alle kool dadelijk verbrandde. Om zijn resultaat onafhankelijk te maken van den mogelijken invloed van de stof des branders op de strepen in het spectrum, bepaalde hij het spectrum der met lucht vermengde gasvlam, wanneer die brandde uit glas, uit geelkoper, uit ijzer en uit platina, waarbij hij steeds volkomen dezelfde strepen waarnam. Hij vergeleek de spectra der vlammen van de bovengenoemde stoffen, op de beschrevene wijze van haar lichtgevend vermogen beroofd, met de vlam der Bunsensche gaslamp, eene vergelijking, die hij in het werk stelde, door het licht van de beide vlammen gelijktijdig op de spleet van zijn instrument te laten vallen. Hij vond daarbij, dat in al die spectra dezelfde helle strepen voorkomen, alleen met dit verschil, dat bij enkele vlammen sommige zwakke strepen, die in het spectrum der Bunsensche gaslamp worden gevonden, niet zichtbaar waren. Hij geeft hiervan eene verklaring met de volgende woorden ¹⁾: „The brightness of the

1) Edinb. Phil. Trans. 21, p. 418.

„lines varies with the proportion of carbon to hydrogen
 „in the substance which is burned, being greatest where
 „there is most carbon. Thus, in the spectra of light
 „carburetted hydrogen, pyroxylic spirit, and glycerine —
 „substances which contain comparatively little carbon —
 „certain of the fainter lines of the Bunsen lamp spec-
 „trum were not seen; but all those that *were* seen were
 „identical with the lines of the coalgas flame. I have
 „no doubt that the fainter lines were really present, but
 „were invisible, merely owing to their feeble luminosity;
 „and this is rendered more probable by the fact that
 „the number of lines visible in any spectrum varies with
 „the brightness of the light. Thus in the solar spectrum,
 „or in that of the Bunsen lamp, the fainter lines disap-
 „pear when the intensity of the light is diminished.”

Van het spectrum, dat derhalve aan de vlammen van al de onderzochte koolwaterstof-verbindingen gemeen is, heeft SWAN eene afbeelding gegeven, welke men vinden kan in de Edinb. Phil. Trans. 21. Plate VIII. Fig. 1, en in Pogg. Ann. 100. Taf. 1. Fig. 6.

Zijn verder onderzoek, hoe hij de plaats der strepen van dit spectrum mat, en hoe hij, bij de nauwkeurige vergelijking van die strepen met de voornaamste Fraunhofersche strepen in het zonnenspectrum, tot het besluit kwam, dat daarbij geen coincidentie plaats vindt, gaan wij hier met stilzwijgen voorbij. Alleen merken wij nog aan, dat hij gebruik maakte van één prisma, van een' kijker met 21-malige vergrooting en van een meetwerktuig, hetwelk seconden aangaf.

Ten einde de kracht van ons instrument te beproeven en tevens het middel aan de hand te geven, de metingen van SWAN met onze metingen van andere spectra te vergelijken, hebben wij met ons instrument

het spectrum van gewoon steenkolengas bepaald, waarbij de vlam met zuurstof werd angeblazen. Wij laten de opgaaft onzer metingen (alle het gemiddelde van twee aflezingen) hier volgen. Bij de strepen en strepenstelsels, welke dezelfde zijn als die van SWAN, hebben wij de door dezen het eerst gekozen letters geplaatst. Eene afbeelding van dit spectrum ziet men op Plaat II, Fig. 2¹⁾.

*Spectrum der vlam van gewoon lichtgas, met zuurstof
angeblazen.*

	34 — 53	Zwak, onafgebroken licht, aan weers- zijden in intensiteit afnemende.
α)	50,0	Sodiumstreep.
	53 — 56,9	Donker.
β)	56,9	} Stelsel van vier lichte strepen op zwak verlichten achtergrond, waarvan de eerste de helste, de volgende steeds minder hel zijn.
β_1)	58,4	
β_2)	59,8	
β_3)	61 ²⁾	
	61 — 65	Zwak, afnemend licht.
	65 — 72,8	Donker.
γ)	72,8	} Stelsel van twee lichte strepen, waarvan de eerste zeer hel, de tweede zeer zwak is.
γ_1)	74,3	
	74,3 — 78	Zwak, uitvloeiend licht.
	78 — 92,3	Donker.

1) Ter vergelijking hebben wij hierbij gevoegd eene afbeelding van het zonnenspectrum, Fig. 1, alleen de voornaamste Fraunhofersche strepen bevattende.

2) Men make onderscheid tusschen 61 en 61,0, en zoo ook in het vervolg: waar geen *tiendedeelen* zijn opgegeven, is het, omdat zij niet geschat konden worden, door flauwheid of door niet-scherpe begrenzing der strepen.

- δ — δ_3) 92,3— 96 Lichte band; strepen waren hierin
niet te onderscheiden.
96 —112 Zeer flauw verlichte achtergrond.
112 —114 Donker.
 ϵ) 114 —117 Flauwe, lichte band.
117 —119,0 Donker.
 ζ) 119,0—120 Lichte band, niet scherp begrens.

Wij laten hier de beschrijving volgen, welke SWAN van zijn spectrum geeft ¹⁾:

„While the line α is thus exceedingly variable in its
„brightness, the lines β , γ , δ and ζ , on the other hand,
„are perfectly steady; and being never absent in car-
„bohydrogen spectra, there is every reason to believe
„that they are really characteristic of the body under-
„going combustion. Beyond α on the less refracted side
„there is a faint trace of red light, which, as it be-
„comes so feeble as almost to disappear when the light
„is derived from the lowest point of the flame of the
„Bunsen lamp, is probably due to the exterior envelope
„of the flame, and not to the interior cone. The line
„ α is separated from β by an extremely dark space,
„almost destitute of light. The line β is of a faint
„yellowish green colour, but well defined, and is ac-
„companied by three almost equidistant lines β_1 , β_2 ,
„ β_3 , which diminish in brightness as their distance from
„ β increases. After another very dark interval, the
„extremely beautiful line γ follows, which is exceedingly
„brilliant, and of such absolutely definite refrangibility
„as, like α , to form a perfectly sharp image of the
„slit through which the light passes ²⁾. Its colour is a

1) Edinb. Phil. Trans. 21, p. 420.

2) Dit laatste, (het vormen van een *sharp image*), is evenzeer waar van
 β , β_1 , β_2 , β_3 en γ .

„fine slightly bluish or pea green, and is accompanied by a fainter line γ_1 . The next line δ is the least refracted edge of a broad band of light containing four fine lines. This group, which is of a pale ashy colour, is separated by dark intervals from γ and ζ . The line ζ belongs to a brilliant but not very well defined band of a fine purple tint, which is accompanied by a fainter line ϵ .”

Door vergelijking van deze beschrijving met onze boven gegevene opgave ziet men, dat wij met ons instrument al de strepen van SWAN konden zien, behalve dat het stelsel δ , wegens te geringe lichtsterkte, niet in strepen kon worden opgelost. Wij zullen later zien, dat deze strepen ook voorkomen in het spectrum der cyanvlam, en aldaar konden wij de vier strepen, waaruit δ bestaat, zeer goed onderscheiden.

Onlangs heeft ATTFIELD ¹⁾ eenige waarnemingen omtrent het spectrum van koolwaterstoffen medegedeeld. Met een krachtiger instrument nam hij waar, dat:

Stelsel β van SWAN	bestaat uit	6	strepen	in plaats van	4
„ γ „ „ „ „	„	5	„	„	2
„ δ „ „ „ „	„	5	„	„	4
Band ζ „ „ „ „	„	3	„		

De strepenstelsels β en γ hebben een zeer eigenaardig voorkomen. De minst breekbare streep is van ieder stelsel steeds de helderste, iedere volgende is steeds zwakker. Zeer eigenaardig heeft ATTFIELD dit met de volgende woorden uitgedrukt ²⁾: „The spectrum of carbon is a very beautiful one. The lines composing each band of light regularly diminish in brightness in the

1) Edinb. Phil. Trans. 22, p. 221.

2) Edinb. Phil. Trans. 22, p. 224.

„direction of greatest refraction, and appear to retreat
 „from the observer like pillars of a portico seen in per-
 „spective.”

Onder de koolwaterstof-verbindingen, die SWAN onderzocht heeft, komen lichamen voor van zeer verschillende chemische samenstelling en deze geven alle hetzelfde spectrum. Daar nu de meening, dat het bij stoffen van nog andere samenstelling anders zou kunnen zijn, niet ongerijmd was, hebben wij nog een paar proeven hieromtrent genomen.

In eene regthoekig omgebogen glazen buis, waarvan het langste deel horizontaal, het kortste verticaal en het bovenste einde vernaauwd was, werd een weinig benzoëzuur ($C_{14}H_6O_2$) gebragt; het langste deel der buis werd nu verwarmd. en vervolgens door de buis een stroom van gedroogd hydrogenium (bereid en gezuiverd op de op pag. 80 beschrevene wijze) gevoerd, hetwelk aan het korte uiteinde ontstoken werd. Op deze wijze werd eene buitengewoon sterk lichtende vlam verkregen. Het spectrum van het grootste, lichtende deel der vlam, was volkomen onafgebroken, het was het spectrum van gloeiende kooldeeltjes. Het alleronderste gedeelte der vlam daarentegen was zeer weinig lichtend en blaauwachtig van kleur; in het spectrum hiervan waren weder dezelfde strepen te zien als in het spectrum van SWAN, namelijk, behalve de sodiumstreep van het glas, de banden γ , δ en ζ .

Eene proef, volkomen op dezelfde wijze met kaneelzuur ($C_{18}H_8O_4$) genomen, gaf volkomen hetzelfde resultaat: de helste strepen van het spectrum van SWAN, γ en ζ , vertoonden zich duidelijk en op hare juiste plaats.

Eindelijk beschouwden wij toevallig het spectrum van

de vlam der vluchtige ontledingsproducten, die bij het verkoolen van hennepzaad in eene open platinaschaal ontweken; die ontledingsproducten (producten der drooge destillatie van zeer verschillende organische ligchamen) verbrandden met eene deels sterk lichtende, deels zeer zwak blaauw gekleurde vlam. In het spectrum der laatste lieten zich weder de strepen γ , δ en ζ herkennen.

Deze proeven bevestigen alzoo den door SWAN gestelden regel, dat *alle* koolwaterstof-verbindingen bij verbranding het besprokene spectrum geven. Hoe men nu dat spectrum te verklaren hebbe, of het het spectrum zij van carbonium alleen of van iets anders, hierover handelen wij later.

Alvorens van de koolwaterstoffen af te stappen hebben wij nog twee opmerkingen. In de eerste plaats, wil men het beschreven spectrum op de eenvoudigste wijze waarnemen, zoo gebruike men als lichtbron eene Bunsensche gasvlam, en regele die zoodanig, dat het gas vermengd is met veel licht, met veel meer dan noodig is om het helle licht te doen verdwijnen. Wanneer het gas, dat eerst met blaauwe vlam verbrandt, met nog meer lucht vermengd wordt, wordt de vlam kleiner en tevens groen van kleur; wanneer nu die groene kleur het sterkst is, is de vlam het meest geschikt, om, zonder blaastoestel, het spectrum van koolwaterstofvlammen te vertoonen.

In de tweede plaats merken wij op, dat het stelsel γ van SWAN juist zamenvalt met de streep β van het baryum-spectrum, iets wat om de volgende reden ligtelijk tot vergissing aanleiding kan geven. Wanneer men de methode van KIRCHHOFF en BUNSEN aanwendt om op alkaliën of alkalische aarden te reageren, gebruikt men daartoe gewoonlijk eene Bunsensche gasvlam.

Het onderste deel dier vlam, in welks spectrum de koolwaterstofstrepen voorkomen, is met een' ijzeren schoorsteen bedekt, waarboven een deel der vlam uitsteekt, hetwelk die strepen niet vertoont. Bij te grooten gas-toevoer nu verheft zich het onderste deel der vlam zeer ligtelijk boven den schoorsteen, en men ziet dan in het spectrum eene of meer der koolwaterstofstrepen¹⁾. Is dit nu het geval, zoo loopt men gevaar de streep γ van SWAN aan te zien voor eene bayumstreep en alzoo zonder grond tot het aanwezen van baryt te besluiten.

Spectrum der vlam van chloroform. (Dampvormig met een brandbaar gas vermengd).

Het is bekend, dat chloroform (C_2HCl_3) op zich zelf zeer moeilijk brandbaar is. Wij hebben met dit ligchaam de beide volgende proeven in het werk gesteld.

Hydrogenium, op de pag. 80 beschrevene wijze ontwikkeld en gedroogd, werd gevoerd in eene Woulffsche flesch, waarin zich een weinig chloroform bevond. Het ontwijkende hydrogenium werd aan het einde eener glazen buis ontstoken en brandde met eene vlam, welke uit twee deelen bestond: eene zeer sterk lichtende kern en een breed zeer zwak lichtend omhulsel. Het licht van de kern was wit, veel sterker dan dat eener even groote vlam van gewoon lichtgas; het spectrum was volkomen onafgebroken en strekte zich uit van het begin van het rood tot ver in het violet. Het omhulsel, hetwelk geel gekleurd was, gaf een spectrum bestaande uit eene zeer sterke sodiumstreep, benevens een flaauw

1) Ook DUPRÉ heeft hierop opmerkzaam gemaakt: Phil. Mag. (4). 21, p. 88.

onafgebroken licht, volkomen gelijk aan het pag. 89 beschreven spectrum (vlam van H in Cl).

Op dezelfde wijze werd nu gewoon lichtgas met damp van chloroform bedeed; het gas brandde uit eenen gewonen Bunsenschen brander. Was de toetreding van lucht in het onderste deel van den brander afgesloten, zoo was de vlam zeer sterk lichtend; het licht was veel witter dan van enkel lichtgas. Bij toetreding van lucht verloor de vlam haar lichtgevend vermogen; er was nu een inwendige kegel van zeer fraai groen licht te onderscheiden, terwijl het overige deel der vlam zwak geelgroen was gekleurd. Het spectrum van den lichtenden kegel was het spectrum der koolwaterstofvlam (pag. 98); het spectrum van het buitenste en bovenste deel der vlam was hetzelfde van pag. 89.

Dezelfde proef (lichtgas door chloroform gevoerd) was reeds vroeger gedaan door BÖTTGER¹⁾, die daarbij melding maakt van eenige strepen in het spectrum van den groenen lichtkegel. Uit het zoo even gezegde volgt nu, dat die strepen geenszins door het chloor of eene chloorverbinding veroorzaakt worden; maar dat het carbonium alleen daarvan de oorzaak is. In het buitenste gedeelte der vlam bevindt zich zoutzuur²⁾ bij zeer hooge temperatuur; het spectrum daarvan is hetzelfde als dat hetwelk men bij de verbranding van H in Cl verkrijgt.

Dat chloroform bij verbranding het spectrum der koolwaterstofvlammen geeft, was ook reeds door SWAN opgemerkt, die aangeeft³⁾, dat een mengsel van chloroform en alcohol met eene lichtende, groen gezoomde vlam ver-

1) Erdm. Journ. 85, p. 393.

2) Het chloor ontwijkt uit de vlam als zoutzuur.

3) Edinb. Phil. Trans. 21, p. 418.

brandt, in wier spectrum de strepen der koolwaterstofvlammen optreden, wanneer men de vlam met lucht aanblaast.

Spectrum der vlam van cyan.

Alvorens hier onze eigene waarnemingen mede te deelen, willen wij in het kort aangeven, wat anderen vóór ons te dezen aanzien hebben verrigt.

Het spectrum der cyanvlam is vroeger reeds meer dan eenmaal onderzocht. Het eerst is het gezien door FARADAY in 1829, die het echter, voor zoo ver wij weten, niet zelf beschreven heeft; wij bezitten er slechts twee korte aantekeningen van, eene van JOHN HERSCHEL en eene van TALBOT, die beide bij de proef van FARADAY in de *Royal Institution* tegenwoordig waren. HERSCHEL zegt er van in eene *privaatmededeeling* aan QUÉTELET ¹⁾:

„La flamme du cyanogène, quand on l'observe à travers une étroite ouverture, présente une teinte pourpre bordée d'un jaune verdâtre. Lorsqu'on l'observe à travers un prisme, elle forme un spectre divisé d'une manière tout-à-fait particulière en différentes parties limitées par plusieurs bandes obscures. Ces bandes partagent assez uniformément l'étendue du spectre; et les parties lumineuses présentent toutes à peu près la même intensité d'éclat.”

Weinig uitvoeriger is de beschrijving, die TALBOT er van geeft. Hij zegt ²⁾:

1) *Corr. math. et phys.* par QUÉTELET. 5, p. 254.

2) *Phil. Mag.* (3). 4, p. 114.

„When viewed with a prism, this flame presents a „very distinct and peculiar character, separating the „violet end of the spectrum into three portions, with „broad dark intervals between.” Alleen maakt hij vervolgens nog opmerkzaam op eene bijzonderheid, waarop wij later terugkomen (pag. 112).

19 jaar later (in 1848) is het spectrum der cyanvlam onderzocht en beschreven door DRAPER, die er zelfs eene schematische afbeelding van geeft; en toch is ook deze beschrijving zeer onvolledig. Hij geeft ze met de volgende woorden ¹⁾:

„(The spectrum) was crossed throughout its extent by „black lines, separating it into well-marked divisions. „I could plainly count *four* great red rays of definite „refrangibility, followed by *one* oranje, *one* yellow, and „*seven* green; whilst in the more refrangible spaces were „*two* extensive groups of black lines, recalling somewhat „from their position, but greatly exceeding in extent, „Fraunhofer's lines marked G and H in the sun rays.”

In de laatste jaren is van het spectrum der cyanvlam nog door BÖTTGER en door ATTFIELD met een enkel woord melding gemaakt. BÖTTGER ²⁾ doet het zeer kort en zegt alleen: „dasselbe erscheint ausserordentlich schön „und zwar mit Linien aller Farbenschattirungen.”

ATTFIELD ³⁾ spreek er uitvoeriger over, maar geeft er geen beschrijving van. Over het spectrum van carbonium handelende (verg. pag. 100) onderzocht hij de spectra van eenige carbonium-verbindingen, en daaronder ook dat der vlam van C_2N (cyan), benevens het spectrum der elektrische vonk, die tusschen twee electroden in cyangas

1) Phil. Mag. (3). 32, p. 108.

2) Erdm. Journ. 85, p. 394.

3) Edinb. Phil. Trans. 20, p. 222.

overspringt. Hij vond de beide laatste spectra aan elkander gelijk en tracht nu aan te toonen, dat dit spectrum bestaat uit de strepen van carbonium (waarvoor hij het door SWAN het eerst beschreven spectrum der koolwaterstofvlammen houdt, zie pag. 95), plus de strepen van stikstof. Over het stikstof-spectrum zegt hij zeer weinig; het carbonium-spectrum onderstelt hij bekend: ziedaar alles wat hij omtrent het spectrum der cyanvlam vermeldt.

Uit het voorgaande blijkt, dat eene naauwkeurige beschrijving van het spectrum der cyanvlam nog niet gegeven is, en wij achtten het daarom niet overbodig bij dit (zoo als BÖTTGER volkomen naar waarheid zegt) zoo „*ausserordentlich schöne*” spectrum eenigzins uitvoertiger te blijven stilstaan, te meer daar zich daarbij een paar bijzonderheden openbaarden, waarvan wij nergens melding gemaakt vinden.

Wij hebben het cyan op drieërlei wijze verbrand:

- A. in zuurstof;
- B. in lucht;
- C. in stikstofoxydule.

Wat de hoofdzaak aangaat komen deze drie spectra geheel met elkander overeen; op hun verschil komen wij zoo straks terug.

Het cyangas werd bereid uit gekristalliseerd cyankwik, dat tot poeder gewreven en steeds onmiddellijk vóór de proef gedurende den tijd van 2—4 uren bij eene temperatuur van 140°—160° gedroogd werd, in de glazen retort zelve, waarin het daarop verhit werd. Gewoonlijk werden voor iedere proef circa 25 gram cyankwik gebruikt, welke hoeveelheid gedurende 50—60 minuten eene bruikbare vlam opleverde. In het geheel werden 300 gram cyankwik verbruikt.

Ten einde het cyangas van kwikdamp te bevrijden werd het gevoerd door twee U-vormige buizen, beide gevuld met zeer kleine stukjes blank koperdraaisel, waarvan de eene (die, welke onmiddelijk volgde op de ontwikkelingsretort) geplaatst was in eene bak met kookend water, de ander in een koudmakend mengsel van sulphas sodae en zoutzuur. Na eenigen tijd bleek het evenwel, dat in de eerste buis het koper alleen op die plaatsen beslagen was, waar het glas boven het water uitstak, waaruit dus volgde, dat verwarming juist niet gunstig was voor de opname van kwik door het koper; bij de laatste proeven werd daarom de eerste buis slechts aan de temperatuur der lucht blootgesteld. Het koper werd van tijd tot tijd door ander vervangen. — Na over het koper gevoerd te zijn, werd het cyangas door eene buis met neutraal chloorcalcium geleid en daarop, onmiddelijk na de ontwikkeling, verbrand. Als brander diende nu eens eene glazen buis, dan eens eene buis van geelkoper; bij het verbranden in zuurstof en in stikstofoxydule werd steeds de naauwere geelkoperen dubbelbuis (zie pag. 81) gebruikt. Het eenige verschil, dat er, bij het verbranden in lucht, in het spectrum zichtbaar was tusschen den glazen en den geelkoperen brander, was dit, dat bij den laatsten de sodiumstreep in den regel nagenoeg geheel ontbrak en slechts nu en dan oogenblikkelijk te voorschijn trad, terwijl, ze bij het gebruik eener glazen buis als brander, voortdurend in vollen glans zichtbaar was.

De zuurstof, waarmede het cyangas verbrand werd, werd te voren ontwikkeld of uit bruinsteen, of uit zuiveren, driemaal omgekristalliseerden chloras potassae. Zij werd opgevangen in een' gashouder met water, en daaruit naar de vlam gevoerd, na alvorens geleid te zijn

over natronkalk, puimsteen met zwavelzuur en chloorcalcium.

Het stikstofoxydule werd mede te voren bereid uit nitras ammoniae, en opgevangen in een' glazen gashouder, die met eene sterke oplossing van keukenzout gevuld was; dezelfde oplossing diende ook weder om het gas uit den gashouder te doen stroomen. Alvorens de vlam te bereiken werd het gevoerd over puimsteen met zwavelzuur, natronkalk en chloorcalcium.

A. Spectrum der vlam van cyan in zuurstof ¹⁾.

Wat nu de beschrijving van dit spectrum aangaat — de taal schiet hier te kort om den indruk weêr te geven, dien het prachtige cyan-spectrum met zijne breede, zacht uitvloeiende of scherp begrensde banden, met zijne helle lijnen en regelmatige stelsels van strepen op den beschouwer maakt. DRAPER had volkomen gelijk, toen hij zijne bewondering over dit spectrum aldus uitdrukte ²⁾: „There was a spectrum so beautiful, that it „is impossible to describe it by words or depict it in „colours.” Het is daarom, dat wij slechts op cenige algemeene punten opmerkzaam willen maken, om daarna tot opgaaf onzer metingen over te gaan. Men vergelijk de afbeelding, Plaat II. Fig. 3.

Het spectrum bevat alle kleuren en strekt zich uit

1) In afwijking van de volgorde, waarin wij de verbrandingswijzen der vorige vlammen beschreven hebben, vaagen wij hier aan met de vlam *in zuurstof*, 1°. omdat dit bij dit zamengestelde spectrum het eenvoudigste geval van verbranding is; 2°. omdat de lichtintensiteit hierbij de grootste is en zich daardoor meer strepen laten onderscheiden dan bij de vlam in lucht, en 3°. omdat wij het spectrum bij *deze* verbrandingswijze (in zuurstof) het naauwkenrigst hebben bestudeerd.

2) Phil. Mag. (3). 32, p. 108.

van het rood (van de Fraunhofersche streep *a*) tot zeer ver in het violet. Op de hierachter geplaatste afbeelding zijn zoo goed mogelijk de verschillende lichte banden en strepen voorgesteld, zoo als men ze ziet bij de verbranding met oxygenium. In het rood en oranje vindt men een groot aantal breede banden, meestal door smalle donkere tusschenruimten van elkander gescheiden en altijd links ¹⁾ zacht uitvloeiende en regts meer of minder scherp begrensd. Slechts op enkele plaatsen zijn daarbij nog flaauwe strepen van enkelvoudig licht te onderscheiden. In het groen komen ook dergelijke banden voor, die evenwel somtijds regts zacht uitvloeijen en links scherp begrensd zijn; daarbij vertoonen zich twee stelsels van lichte strepen, één tusschen de Fraunhofersche strepen *D* en *E*, en één ongeveer op de hoogte van de Fraunhofersche streep *b*. Bij langdurige aandachtige beschouwing van dit deel des spectrums kregen wij soms den indruk, als of zich hier nog eene ontelbare menigte uiterst zwakke strepen aan het oog vertoonde, die zich echter niet met zekerheid lieten waarnemen, veel minder lieten meten: wij zijn hier op de grens van het met ons instrument waarneembare. Alleen het zeker waargenomene hebben wij in de lijst onzer metingen opgenomen.

Het blaauwe en violette deel des spectrums bestaat voornamelijk uit vier prachtige stelsels van lichte strepen, te zamen 21 in getal, en daarenboven uit nog een paar flaauwe banden, waarin ook enkele lichte strepen doorschemeren. De beide eerste dezor stelsels liggen tusschen *F* en *G*, het derde tusschen *G* en *H*. Maar vooral merk-

1) *Links* beteekent hier en in het vervolg: aan de minder breekbare zijde van het spectrum; *regts* beteekent aan de meer breekbare zijde.

waardig is de ligging van het vierde stelsel; dit bevindt zich namelijk op een' aanzienlijken afstand voorbij H, ongeveer op de plaats waar de streep L van STOKES gelegen is, welke volgens de metingen van ESSELBACH eene golflengte heeft van $0,^{mm}000379$ ¹⁾. Dit stelsel, uit vier strepen bestaande, vertoont zich in het spectrum der cyanvlam, zij moge in zuurstof, in de lucht, of in stikstofoxydule branden. Deze vlam zendt alzoo licht van zoo korte golflengte in veel grooter intensiteit dan in het zonlicht, zoo als wij het waarnemen, bevat is. In het zonnenspectrum neemt het oog het ultraviolette ²⁾ licht niet waar, volgens de oudere theorie van BRÜCKE ³⁾, omdat het door de vochten van het oog wordt geabsorbeerd; volgens de nieuwere onderzoekingen van den hoogleeraar DONDERS ⁴⁾, omdat de gezigtzenuw voor dat licht, hetwelk *niet* in de vochten wordt geabsorbeerd en dus wel het netvlies bereikt, zeer weinig gevoelig is. Is de intensiteit *zeer* groot, zoo wordt het door het netvlies waargenomen. In het cyanspectrum nemen wij licht van $0,^{mm}000379$ golflengte *zeer duidelijk* waar: derhalve moet de intensiteit dier trillingen zeer groot zijn. — Wij merken hier nog op, dat STOKES ⁵⁾ heeft aangetoond, dat de ultraviolette stralen in aanzienlijke mate door verschillende glassoorten worden geabsorbeerd, maar veel minder of in het geheel niet door kwarts. De door ons gebruikte toestel be-

1) Pogg. Ann. 98, p. 524. Verg. aldaar. Taf. V. Fig. 4.

2) De naam *üverbiolet* of *ultraviolet* is van HELMHOLTZ afkomstig. — Pogg. Ann. 94, p. 13.

3) Pogg. Ann. 65, p. 593 en 69 p. 549. — Verg. HELMHOLTZ in Pogg. Ann. 94, p. 205.

4) Nederl. Lancet. 3. Ser. 3. Jaarg. p. 1.

5) Phil. Trans. Lond. 1852. p. 540. — Pogg. Ann. Ergänz. IV. p. 308.

staat geheel uit *glas* (lenzen en prisma). Men kan derhalve met zekerheid zeggen, dat het besproken, zeer ver in het violet liggende strepenstelsel zich nog veel intenser zou moeten vertoonen, misschien van nieuwe, thans geheel geabsorbeerde strepen vergezeld, bij het gebruik van een prisma en lenzen van *kwarts*, zoo als die van HELMHOLTZ, waarmede ESSELBACH zijne proeven over het ultraviolette zonlicht verrigtte.

De groote breekbaarheid van dit deel des spectrum heeft ook reeds de aandacht van TALBOT getrokken. Na zijne boven (pag. 105) aangehaalde zeer korte en zeer onvolledige beschrijving van het spectrum der cyanvlam, waarbij hij het violet in drie (!) deelen verdeelt, laat hij er op volgen¹⁾:

„But the most remarkable fact is this, that the last „of these portions is so widely separated from the others „as to induce a suspicion that it may be more refrac- „ted than any rays in the solar spectrum, a question „which I should be glad to have the opportunity of „deciding by direct experiment. This separate portion „has a pale undecided hue. I should hardly have called „it violet, were it not situated at the violet end of the „spectrum. To my eye it had a somewhat whitish or grayish appearance.”

De drie laatste volzinnen van TALBOT geven volkomen den indruk weêr, dien de kleur van dit strepenstelsel in den aanvang op ons maakte. Bij voortgezette beschouwing evenwel konden wij het niet anders dan violet noemen. Wat de kleur van het ultraviolette licht aangaat, hieromtrent vergelijkte men overigens HELMHOLTZ²⁾ en ESSELBACH³⁾.

1) Phil. Mag. (3). 4, p. 114.

2) Pogg. Ann. 94, p. 13.

3) Pogg. Ann. 98, p. 515.

Wij gaan thans over tot de plaatsbepaling der verschillende banden en strepen. De volgende opgaven bevatten het gemiddelde van vijf waarnemingen. Gemakshalve hebben wij de voornaamste banden met de cijfers 1, 2, enz., de enkele strepen of stelsels van strepen door α , β enz. aangeduid.

Spectrum der vlam van cyan in oxygenium.

$Na \alpha = 50,0.$

- 1.) 26 — 27½ Flaauwe roode band.
27½ — 28½ Donker.
- 2.) 28½ — 29,8 Roode band, regts 1) sterker.
29,8 — 33 Zeer zwak licht, allengs toenemend.
- 3.) 33 — 34 Iets sterker rood licht.
34 — 34½ Donker.
- 4.) 34½ — 37,0 Lichte band, links zeer flaauw, regts sterker.
37,0 — 37½ Donker.
- 5.) 37½ — 39,9 Lichte band, links zeer flaauw, regts sterker.
39,9 — 40½ Donker.
- 6.) 40½ — 42,8 Lichte band, links zeer flaauw, regts sterker.
42,8 — 43¼ Donker.
- 7.) 43¼ — 47 Flaauwe lichte band, regts iets sterker.
- α .) 43,9 Zeer flaauwe lichte streep.
47 — 47½ Donker.
- 8.) 47½ — 50,0 Flaauwe lichte band, links zeer flaauw, regts sterker.
50,0 — 50½ Donker.
- 9.) 50½ — 53,7 Flaauwe lichte band, links flaauw, regts sterker.

1) Over de beteekenis van regts en links, zie de noot op pag. 110.

β.) $\left. \begin{matrix} 53,3 \\ 53,7 \end{matrix} \right\}$ Zeer flauwe lichte strepen.

53,7—54 $\frac{1}{4}$ Donker.

54 $\frac{1}{4}$ —56,8 Flauw, gelijkmatig licht.

γ.) $\left. \begin{matrix} 56,8 \\ 58,3 \\ 59,6 \\ 60,8 \\ 61,8 \end{matrix} \right\}$ Stelsel van vijf groene strepen, waarvan de eerste zeer hel, de beide volgende zwaker, en de beide laatste zeer zwak zijn. De achtergrond is zwak verlicht; alleen links van streep 58,3 is eene smalle volkomen donkere streep.

61,8—65 Zwak, afnemend licht.

65 —66 $\frac{1}{2}$ Donker.

10.) 66 $\frac{1}{2}$ —70 Flauw, gelijkmatig licht.

70 —72,6 Zeer flauw, gelijkmatig licht.

δ.) $\left. \begin{matrix} 72,6 \\ 74,1 \\ 75,4 \end{matrix} \right\}$ Stelsel van drie groene strepen, waarvan de eerste zeer hel, de laatste zeer zwak is, op verlichten achtergrond.

75,4—89 Zwak, afnemend licht, allengs in duisternis overgaande.

89 —92,2 Donker.

ε.) $\left. \begin{matrix} 92,2 \\ 93,6 \\ 94,7 \\ 95,7 \end{matrix} \right\}$ Stelsel van vier blaauwe strepen van nage-
noeg gelijke intensiteit, op donkeren achtergrond.

95,7—98 Zwak, afnemend licht.

98 —99,9 Donker.

ζ.) $\left. \begin{matrix} 99,9 \\ 101,4 \\ 102,9 \\ 104,3 \\ 105,3 \\ 106,1 \\ 106,6 \end{matrix} \right\}$ Stelsel van zeven blaauwe strepen van nage-
genoeg gelijk intensiteit (de eerste iets sterker), op donkeren achtergrond.

106,6—112 Zwak, zacht uitvloeiend licht.

112 —114 Donker.

η.) { 114,? } Stelsel van twee of drie flaauwe blaauwe
 { 115,0 } strepen op flaauw verlichten achtergrond;
 { 115,4 } regts daarvan nog flaauw licht.

118—119 Donker.

11.) 119—121 Flaauwe, lichte band.

121—127,0 Nagenoeg donker.

θ.) { 127,0 } Stelsel van zes violette strepen, waarvan de
 { 128,7 } eerste het helst is, de volgende allengs
 { 130,1 } minder hel worden. Het verschil in in-
 { 131,3 } tensiteit is evenwel gering. De achter-
 { 132,1 } grond is nagenoeg donker.
 { 132,5 }

132,5—140 Zwak, zacht uitvloeiend licht.

140 —160 Donker.

ι.) { 160,0 } Stelsel van vier violette strepen, allengs
 { 161,6 } in intensiteit afnemende; de eerste vrij
 { 163 } hel, de laatste zeer flaauw. Achtergrond
 { 164 $\frac{1}{4}$ } bijna donker.

164 $\frac{1}{4}$ —170 Zeer zwak, uitvloeiend licht.

Aanmerkingen. Op de plaatsen waar *donker* staat aangeteekend, konden wij geen licht zien; of hier evenwel absolute duisternis heerscht zouden wij niet durven beslissen. Vooral durven wij dit niet van den als donker aangeteekenden achtergrond der stelsels ϵ , ζ , θ en ι ; misschien is het hier slechts het contrast met de groote lichtsterkte van de meeste dezer strepen, dat het donker deed *schijnen*. — Eenmaal werden, bij het gebruik van zuurstof uit bruinsteen, nog twee zeer flaauwe strepen in de nabijheid van α gezien, namelijk op 43,2 en 45,7. Wij laten het in het midden of deze waarneming het gevolg was eener bijzondere gevoeligheid van ons oog

op dat oogenblik, dan wel van eene toevallige verontreiniging van een der beide gassen (cyan of zuurstof); wij konden ze later noch met zuurstof uit bruinsteen, noch met zuurstof uit chloras potassae terugvinden. — Ook de streep op 114 hebben wij slechts éénmaal gezien; zij was uiterst flauw en is dus nog onzeker. — Te vergeefs hebben wij getracht de helheid der verschillende deelen van het spectrum bij schatting te bepalen; het groote verschil in kleur maakt dit volkomen onmogelijk. Van de roode banden is 5 de helste; daarop volgen 4 en 6. Door buitengewone helheid uitmuntend zijn de eerste streep van γ en de eerste van δ . De stelsels ε , ζ en θ hebben alle eene groote lichtsterkte en verschillen daarin onderling niet veel. Veel zwakker is het laatste stelsel ι .

B. Spectrum der vlam van cyan in lucht.

Het spectrum der cyanvlam in de lucht komt wat de hoofdzaak aangaat met het vorige overeen; doch in enkele gewichtige punten bestaat er verschil. In de eerste plaats is de lichtsterkte der vlam veel geringer, en het gevolg daarvan is, dat op vele plaatsen, waar bij de vlam in zuurstof nog flauw licht gezien wordt, bij de vlam in de lucht geen licht meer wordt waargenomen. De banden 1—9 vinden wij in het laatste spectrum onveranderd terug (verg. de opgaaf der metingen pag. 117); alleen zijn zij aan de linkerzijde, waar het licht zacht uitvloeit, ten gevolge der mindere lichtsterkte een weinig smaller, en daardoor zijn de donkere tusschenruimten een weinig breeder. De flauwe streep α laat zich nog onderscheiden, het strepenpaar β is zamengevloeid tot eene breedere streep. Meer in het oog loopend is het verschil in het overige deel des spectrums. Van het

stelsel γ met het voorafgaande flauwe gelijkmatige licht is niets te zien dan een lichte band ($55-57\frac{1}{4}$, pag. 118), die links zacht uitvloeit en rechts ($56\frac{3}{4}-57\frac{1}{4}$) zeer hel is, overeenkomstig met de eerste streep van γ (pag. 114). Daarop volgt de smalle donkere tusschenruimte, die ook in γ (pag. 114) te zien is, en vervolgens weder een lichte band van vrij gelijkmatig licht ($58\frac{1}{4}-61\frac{1}{2}$, pag. 118), overeenkomende met de rest van stelsel γ ; van helle strepen is evenwel niets te zien. Band 10 is onveranderd. Stelsel δ is zamengevloeid tot een' lichten band, die links zeer groote intensiteit bezit en rechts zacht uitloopt.

Hierop volgt een zeer zwak verlichte achtergrond van 76—100, en hetgeen zeer opmerkelijk is, van stelsel ϵ is niets te zien. Dit is een wezentlijk verschil tusschen de beide spectra, waarop wij zoo straks terugkomen. — De rest van het spectrum is volkomen gelijk aan het vorige; alleen zijn van ζ slechts 6, van θ slechts 5 strepen te zien, terwijl ν tot een' flauwen band is zamengevloeid.

Het gezegde zal duidelijker worden door vergelijking der hier volgende plaatsbepalingen met die van pag. 113—115. De cijfers en letters duiden hier dezelfde banden en strepen aan als in de vorige opgaaft. De opgegevene plaatsen zijn het gemiddelde van minstens drie waarnemingen.

Spectrum der vlam van cyan in lucht.

$$Na\ x = 50,0.$$

- 1.) $26\frac{1}{2} - 27\frac{1}{2}$ Zeer flauwe roode band.
 $27\frac{1}{2} - 28\frac{1}{2}$ Donker.
- 2.) $28\frac{1}{2} - 29,5$ Flauwe roode band.

- 29,5— 33 Donker.
- 3.) 33 — 34 Zeer flauw rood licht.
34 — 35½ Donker.
- 4.) 35½ — 37,0 Lichte band, links flauw, regts sterker.
37,0— 38 Donker.
- 5.) 38 — 39,9 Lichte band, links flauw, regts veel sterker.
39,9— 41 Donker.
- 6.) 41 — 42,9 Lichte band, links flauw, regts sterker.
42,9— 45 Donker.
- 7.) 45 — 47 Flauwe roode band, regts iets sterker.
- α.) 44,0 Zeer flauwe lichte streep.
47 — 48 Donker.
- 8.) 48 — 50¼ Flauwe lichte band, links zeer flauw, regts veel sterker.
50¼ — 51 Donker.
- 9.) 51 — 53,8 Flauwe lichte band, links zeer flauw, regts sterker.
- β.) 53,4—53,8 Sterk licht.
53,8— 55 Donker.
55 — 57¼ Lichte band, links zeer flauw, regts veel sterker.
56¾—57¼ Zeer sterk licht.
- γ.) } 57¼ — 58¼ Donker.
58¼ — 61½ Vrij gelijkmatig licht ¹⁾.
61½ — 65 Zwak, afnemend licht.
65 — 66½ Donker.
- 10.) 66½ — 70 Flauw, gelijkmatig licht.
70 — 72,6 Bijna donker.

1) In dit deel van het spectrum, (54—61½) bestaat *schijnbaar* een groot verschil tusschen de spectra van cyan in zuurstof en in lucht; maar zoo als pag. 116—117 uitéén is gezet, laten zij zich zeer gemakkelijk tot elkan- der terugbrengen.

- δ.) 72,6—75½ } Lichte band, links begrensd door
 } eene streep van groote intensiteit,
 } regts zacht uivloeiend.
 75½ — 90 } Zeer zwak, afnemend licht, allengs
 } in duisternis overgaande.
 90 —100,0 } Donker.
- ζ.) 100,0—107 } Stelsel van zes blaauwe strepen; de
 } laatste een weinig breeder en dus
 } waarschijnlijk dubbel (zie p. 114)¹⁾.
 107 —114 } Donker.
- η.) 114 —118 } Zeer flauwe, lichte band.
 118 —119 } Donker.
- 11.) 119 —121 } Zeer flauwe, lichte band.
 121 —127,0 } Donker.
- θ.) 127,0—133 } Stelsel van vijf violette strepen, waar-
 } van de eerste het helst is, de vol-
 } gende allengs minder hel worden.
 } De laatste streep is waarschijnlijk
 } dubbel (zie pag. 115).
 133 —140 } Zwak, uitvloeiend licht.
 140 —160 } Donker.
- ι.) 160 —164 } Stelsel van vier violette strepen, al-
 } lengs in helheid afnemende.

Vatten wij nu het gezegde nog eenmaal zamen, wat aangaat het verschil tusschen de beide behandelde spectra, zoo komt dit in het kort op de drie volgende punten neder: 1°. de lichtsterkte is bij het spectrum der

1) De strepen zijn hier te zwak en staan te dicht bij elkander om ze ieder afzonderlijk te kunnen meten. Hetzelfde geldt hier van de beide stelsels θ en ι.

vlam in de lucht geringer en daardoor vertoonen de donkere tusschenruimten zich meestal iets breeder; 2°. bij het spectrum der vlam in oxygenium treden hier en daar op de banden zeer helle strepen van enkelvoudig licht te voorschijn (γ , δ), welke bij de vlam in lucht niet waarneembaar zijn; 3°. bij het spectrum der vlam in oxygenium treedt een stelsel van 4 zeer helle strepen op (ϵ), waarvan bij de vlam in de lucht geen spoor is waar te nemen.

Het is gemakkelijk in te zien, dat de vlam in oxygenium eene veel hoogere temperatuur moet bezitten dan de vlam in lucht; want bij de laatste verdeelt zich de bij de verbranding ontwikkelde warmte niet alleen over de verbrandings-producten, maar daarenboven over de stikstof der lucht, welke stikstof aan die verbranding geen deel neemt. Hoe groot dit verschil in temperatuur zij zullen wij later berekenen; doch zooveel is nu reeds duidelijk, dat er verschil bestaat en in welken zin dat gelegen is. Derhalve komt het 3^{de} der genoemde punten van verschil tusschen de spectra der vlam in zuurstof en der vlam in lucht hierop neder: *Bij eene hoogere temperatuur ziet men 4 strepen, waarvan bij eene lagere temperatuur niets is waar te nemen; of met andere woorden: De cyanovlam, eene zeer hooge temperatuur bezittende, deelt aan den omringenden ether trillingen mede, die zij bij eene lagere temperatuur niet uitzendt.*

Dit belangrijke feit kan men op de allereenvoudigste wijze constateren. Bij de verbranding in zuurstof, waarbij beide gassen uit eene door twee concentrische buizen gevormde opening uitstroomen en branden, ziet men de 4 blaauwe strepen; draait men de kraan van den gas-houder, die de zuurstof aanvoert, digt, zoo verdwijnen zij; opent men die kraan weder, zij komen oogenblik-

kelijk weder te voorschijn, en dit kan men herhalen zoo dikwijls men verkiest, zoo men wil 50 maal in ééne minuut.

In theoretische beschouwingen over dit punt willen wij ons thans niet begeven; wij komen later daarop terug. Hier wilden wij slechts het *feit* vermelden.

C. Spectrum der vlam van cyan in stikstofoxydule.

Het spectrum der vlam van cyan in stikstofoxydule staat in alle opzigten in het midden tusschen de beide vorige, 1°. wat de licht-intensiteit aangaat, en 2°. wat het optreden van helle strepen betreft. Wij zouden in herhalingen vallen, zoo wij hier nog eens eene opgaaf der metingen lieten volgen, die wij bij dit spectrum hebben verrigt. Derhalve slechts een enkel woord over de punten van overeenkomst en verschil.

De lichtsterkte is, zoo als wij zeiden, gelegen tusschen die der vlam in zuurstof en der vlam in lucht. Het gevolg daarvan is, dat ook de breedte der aan ééne zijde zacht uitvloeiende *banden* in het rood, oranje en geel in het midden staat tusschen die in de beide genoemde spectra. — Van de *strepen* waren zichtbaar: α , β (zamengesmolten), de 4 eerste strepen van γ , de 2 eerste van δ , ζ , θ en ι . Op de plaats van ϵ (92—96½, het strepenstelsel, dat *zichtbaar* is bij de verbranding in zuurstof, *onzichtbaar* bij de verbranding in lucht), was een flauwe lichte band te zien, welks intensiteit niet groot genoeg was om de spleet zooveel te kunnen vernaauwen, dat afzonderlijke strepen werden waargenomen. Het is dit strepenstelsel ϵ , hetwelk wij op pag. 74 als voorbeeld van den invloed der spleetwijdte hebben gekozen.

Wij zullen later zien, dat de temperatuur der cyanvlam in NO gelegen is tusschen die in O en in lucht. Hieruit mogen wij in verband met het vorige afleiden ten opzichte der verschijning van het reeds meermalen besprokene stelsel ε : *De vlam van cyangas zendt bij eene zeer hooge temperatuur zekere licht-trillingen uit, die in het spectrum 4 blaauwe strepen vormen; daalt die temperatuur een weinig, zoo neemt de intensiteit dier trillingen zeer sterk af, en zij verdwijnen geheel, wanneer de temperatuur der vlam tot eene zekere mate gedaald is.*

Wij hebben vroeger bij de verbranding van hydrogenium in stikstofoxydule (pag. 83) gezien, dat de ontleding van NO geen *strepen* in het spectrum te weeg brengt; wij hebben gezien dat II, zich in eene vlam met vrij O verbindende, zoo goed als geen spectrum geeft, maar moet dat oxygenium worden losgemaakt uit NO, dat men dan een onafgebroken spectrum, van rood tot het begin van het violet, verkrijgt, waarin het groen het sterkst is. Men mag hieruit afleiden, dat dit licht ontstaat ten gevolge der ontleding van NO, hetzij als *enmiddelijk* gevolg dier ontleding, hetzij als *middeljk*, doordien of NO of N bij de hooge temperatuur der vlam dat licht uitzendt. Verbrandt men nu cyan in O of in NO, zoo ziet men, op de beschrevene verschillen na, hetzelfde spectrum. Geeft nu NO ook hier bij zijne ontleding hetzelfde licht als bij de ontleding door brandend hydrogenium? Wij houden het er voor van ja, ofschoon van dit onafgebroken licht in het spectrum niets was waar te nemen; wij houden het er voor, dat men bij verbranding van cyan in NO een spectrum verkrijgt, hetwelk is zamengesteld uit het spectrum, door met vrij O verbrandend cyangas voortgebracht, (behoudens de veranderingen, die door ver-

schil in temperatuur kunnen te weeg gebragt worden), plus het spectrum, dat NO bij zijne ontleding in de vlam geeft. Maar het laatste is zóó lichtzwak in vergelijking van het eerste, dat het aan de waarneming moet ontsnappen. Is onze meening juist, dan kan althans bij de verbranding van cyan in NO de achtergrond van het spectrum nergens *absoluut* donker zijn; op die plaatsen, waar geen licht is van het cyanspectrum, moet dan het licht zijn van het onafgebroken spectrum, dat zich ontledend NO geeft, maar zoo als wij gezegd hebben, het laatste is in vergelijking van het eerste zoo zwak, dat de achtergrond toch zwart kan *schijnen*. Het is dit laatste, wat wij hebben waargenomen.

Alvorens van het spectrum der cyanvlam af te stappen, moeten wij nog opmerkzaam maken op een gewichtig punt van overeenkomst, dat er bestaat tusschen dit spectrum en het vroeger behandelde der koolwaterstofvlammen. Vergelijkt men namelijk onze metingen van het eerste spectrum (pag. 113—115 en 117—119) met die van het laatste (pag. 98), zoo valt het dadelijk in het oog, dat een deel van het eerste identisch is met het tweede; met andere woorden, dat *al* de strepen van het spectrum der koolwaterstofvlam voorkomen in het spectrum der cyanvlam. Wij hebben alzoo:

	Pag. 98.		Pag. 114 en 118.
Stelsel β der CrHs-vlam van SWAN	=	ons stelsel γ der cyanvlam.	
" γ "	" " " "	=	" " δ " "
" δ "	" " " "	=	" " ε " "
Band ε "	" " " "	=	" " η " "
" ζ "	" " " "	=	onzen band II " "

Het grootste verschil, dat men bij beide plaatsbepalingen aantreft, bedraagt 0,2 schaaldeel; doch daar de onderdeelen der schaaldeelen alleen bij schatting bepaald werden (pag. 70) is dit klein verschil als waar-

nemingsfout aan te merken. Om volkomen zekerheid te hebben van het zamenvallen der genoemde banden en strepen-stelsels in beide spectra hebben wij deze nog direct met elkander vergeleken. Wij gebruikten daartoe eene gasvlam, op de pag. 102 beschrevene wijze ingerigt, wier licht op de onderste helft der spleet viel, terwijl het licht der cyanvlam de bovenste helft verlichtte. Het bleek daarbij, dat de zoo even opgegevene coincidentie *volkomen* is. (Zie Plaat II. Fig. 2 en 3). Tot hetzelfde resultaat is onlangs ook ATTFIELD¹⁾ gekomen door directe vergelijking van de spectra der vlammen van cyan en olievormend gas. (verg. pag. 106).

Ten slotte nog drie opmerkingen over de vlam van het cyan, ofschoon die niet regtstreeks op het *spectrum* betrekking hebben.

I. Het is bekend, dat cyan met eene purpere vlam verbrandt, maar eene naauwkeurige beschouwing van die vlam vinden wij nergens vermeld. De ontdekker van het cyan, GAY-LUSSAC, zegt er van²⁾: „la flamme „(du cyanogène) est de couleur bleuâtre mêlée de pour- „pre.” — Bij GRAHAM-OTTO³⁾ lezen wij, als hij over het cyan handelt: „es ist brennbar und verbrennt mit cha- „rakteristischer purpurfarbener Flamme;” en bij PELOUZE en FRÉMY⁴⁾: „Le cyanogène est combustible et brûle „avec une flamme pourpre colorée en vert sur les bords; „la partie intérieure, qui est rouge pourpre, est par-

1) Edinb. Phil. Trans. 22, p. 222.

2) Ann. de Chim. 95, p. 177. — Gilb. Ann. 53, p. 145.

3) Lehrb. d. Chem. 3te Aufl. II. 1, p. 780.

4) Traité de Chimie, 3ième Edit. I. p. 939.

„faitement séparée de la partie extérieure qui doit sa „coloration verdâtre à la présence de l'azote.” Het naauwkeurigst is nog de beschrijving, die DRAPER van de cyanvlam geeft met de volgende woorden¹⁾: „The „unassisted eye detects two well-marked regions in the „cyanogen flame; a greenish gray stratum on te outside, „and a lilac-coloured nucleus within. Decomposed by „the prism, a horizontal element of the flame shows „that the exterior shell contains all the prismatic co- „lours, except perhaps the yellow; but the green, the „blue, and the violet greatly predominate. The interior „lilac flame is the source of the bright spectrum with „fixed lines just described.”

Beschouwt men de vlam van cyan, in de lucht brandende, eenigzins aandachtig, zoo kan men daarin gemakkelijk veel meer dan de twee door PELOUZE en FRÉMY en door DRAPER vermelde gedeelten zien, en wel, van binnen naar buiten gerekend:

1. Een donkeren inwendigen kegel.
2. Een sterk lichtend omhulsel daaromheen, *paarsch* van kleur; de buitenste helft is iets lichtzwakker dan de binnenste. De top van dit gedeelte der vlam (wij veronderstellen deze verticaal naar boven gerigt) is niet spits, maar zeer zacht afgerond.
3. Daarop volgt een zeer dun *donker* omhulsel, van het voorgaande en het volgende scherp afgescheiden.
4. Een *licht-blaauw* omhulsel, zeer breed, zwak lichtend, allengs overgaande in:
5. Een *licht-groen* omhulsel, zeer breed, vooral aan den top der vlam sterk ontwikkeld; dit omhulsel is zeer zwak lichtend, voornamelijk het buitenste gedeelte, zoodat

1) Phil. Mag. (3). 32, p. 109.

het veel grooter schijnt wanneer men de vlam beschouwt in een donker vertrek, dan wanneer het vertrek verlicht is. Dit groene omhulsel herinnert aan het groene omhulsel, dat andere vlammen (die van H, CO, NH₃, enz.) verkrijgen, wanneer men ze in stikstofoxydule doet branden.

II. Cyan is brandbaar en laat zich, met zuurstof vermengd, door eene electriche vonk ontploffen. Maar het cyan behoort tot de moeilijk ontbrandbare gassen. Wanneer het uit eene glazen buis in de lucht uitstroomde, konden wij het met een' *geel* gloeienden platinadraad niet ontsteken, terwijl dezelve draad, gelijkelijk verhit, hydrogenium aanstonds deed ontbranden. Wanneer men cyangas bereiden zal en daartoe cyankwik in eene retort, waaraan gasgeleidingsbuizen enz. verbonden zijn, verhit, verkrijgt men in den aanvang een mengsel van cyan met dampkringslucht, die den ontwikkelings-toestel oorspronkelijk vulde; dit mengsel nu is, althans bij naauwe gasgeleidingsbuizen, niet ontplofbaar door eene gewone gasvlam. Van deze eigenschap maakten wij meermalen gebruik bij onze bovenbeschrevene proeven over de cyanvlam; bij den aanvang der verhitting van het cyankwik werd de uitstroomingsopening in onmiddellijke aanraking gesteld met den rand eener niet-lichtende gasvlam, waardoor het cyan, dat met lucht gemengd uitstroomde en als zoodanig geen vlam kon vormen, in de gasvlam verbrandde. Was het uitstroomende gas genoeg van dampkringslucht bevrijd, zoo ving het van zelf aan met eene vlam aan de uitstroomings-opening te branden, de gasvlam werd nu verwijderd en de waarneming van het spectrum nam een' aanvang. Op deze wijze kan het ontwijken van cyan in de atmospher van het vertrek geheel en al

voorkomen worden, iets wat bij een vergiftig gas als het cyan niet van belang ontbloomt is.

Stroomt cyangas met tamelijke snelheid uit eene zeer naauwe opening in de lucht, zoo blijft de vlam, eenmaal ontstoken, niet voortbranden. Wij hebben hier hetzelfde verschijnsel, ofschoon in geringer mate, dat wij vroeger (pag. 90) bij het kooloxyde hebben aange troffen en dat wij toen door te sterke afkoeling door den snellen gasstroom hebben verklaard. Eene groote cyanvlam laat zich derhalve niet verkrijgen bij eene naauwe, wèl hij eene wijde uitstroomings-opening. Dat sterke afkoeling de vlam zeer gemakkelijk uitdooft blijkt ook nog daaruit, dat eene vlam van 2 c. m. hoogte zich met de geringste moeite laat uitblazen, terwijl eene even groote hydrogeniumvlam niet dan door een' zeer sterken luchtstroom wordt uitgedoofd.

III. De vlam van cyan in lucht doet eene oplossing van sulphas chinini zeer sterk fluoresceren, sterker dan eenige andere vlam, die wij hebben waargenomen. Nog sterker is die fluorescentie bij de vlam in stikstofoxydule, en het allersterkst bij de vlam in zuurstof.

Spectrum der vlam van ammoniak.

Ammoniakgas, in de lucht uitstroomende, is niet brandbaar. Brengt men een' stroom van dit gas met den sterk verhitten rand eener kaars- of gasvlam in aanraking, zoo verbrandt het met eene gele vlam. In eene atmosfeer van oxygenium brandt het even zoo.

Dit is hetgeen men in de meeste scheikundige leerboeken omtrent de verbranding van ammoniak vindt opgeteekend: en het is volkomen waar. Maar er zijn meerdere wijzen, waarop men eene vlam van ammoniak kan verkrijgen. AUG. WILLE. HOFMANN¹⁾ heeft reeds voor een paar jaren de volgende wijze aan de hand gegeven. Men vult eene groote flesch met sterke ammoniak-oplossing, brengt die aan het koken en voert dan een' sterken stroom van oxygenium door de vloeistof; nadert men nu slechts even met een brandend ligchaam aan den hals der flesch, zoo blijft het ontwijkende ammoniakgas voortbranden, tot het geheel uit de vloeistof verdreven is.

Wij hebben deze methode niet beproefd, maar met zeer goed gevolg de volgende wijzen aangewend.

De eenvoudigste wijze, waarop men de brandbaarheid van ammoniak kan aantoonen, is wel deze, dat men een' stroom van hydrogenium voert door sterke ammoniak-oplossing en het hydrogenium ontsteekt; men verkrijgt dan eene groote vlam, bestaande uit een' binnensten gelen kegel met een zeer weinig lichtend²⁾ omhulsel: het is, als ziet men de ammoniak van binnen, het hydrogenium van buiten verbranden. Het aanwenden van eene sterke ammoniak-oplossing is hierbij geen noodzakelijk vereischte; ook met eene slappe gelukt de proef zeer goed. Maar het is duidelijk, dat, naarmate de oplossing sterker is, er te meer ammoniak door het hydrogenium zal worden meêgevoerd en er dus te meer

1) Ann. d. Chem. u. Pharm. 115, p. 285—1860.

2) *Zeer weinig lichtend*, namelijk bij het gebruik van een' goed gereinigden metalen brander. Brandt het hydrogenium uit glas, zoo kan men nog de beide deelen der vlam met het ongewapend oog zeer duidelijk onderscheiden, maar zij zijn nu beide geel gekleurd: de binnenste kegel is lichtgeel, het omhulsel door sodium oranjegeel gekleurd.

ammoniak zal verbranden, en naarmate er meer ammoniak verbrandt, is ook het gele gedcelte der vlam te duidelijker waarneembaar en te sterker lichtend. Wil men daarom gedurende eenigen tijd op de beschrevene wijze eene vrij constante vlam verkrijgen, zoo gaat men het best op de volgende wijze te werk. In eene Woulffsche flesch met drie halzen wordt een weinig ammoniak-oplossing gebragt; de twee zijdelingsche halzen zijn gesloten met kurken, waardoor glazen buizen gaan, welke tot ongeveer gelijke diepte onder de vloeistof reiken: de eene voert het hydrogenium, de andere een stroom van ammoniakgas aan. De middelste hals wordt gesloten met eene kurk waardoor eene glazen buis is gestoken, welke boven in de flesch eindigt; zij dient tot afvoer van het gasmengsel. — Op deze wijze houdt men vooreerst de ammoniak-oplossing voortdurend verzadigd, maar daarenboven zal een deel van het aangevoerde ammoniakgas niet worden geabsorbeerd maar met het hydrogenium worden afgevoerd. In de snelheid, waarmeê de gasbellen door de vloeistof strijken, heeft men tevens eenigermate een' aanwijzer omtrent de betrekkelijke hoeveelheden der beide gassen, welke worden verbrand.

Ammoniakgas, met hydrogenium gemengd, is derhalve in de lucht brandbaar. Men kan zulk een mengsel nu ook verkrijgen door middel eener T-vormige buis, waarvan één uiteinde verbonden wordt met den ontwikkelings-toestel van hydrogenium, het tweede met den ontwikkelings-toestel van ammoniak, terwijl het derde, op de beide vorige loodregt staande uiteinde het gasmengsel afvoert. Maar men mist dan den reguleur, dien men in de Woulffsche flesch heeft.

De verbranding van een mengsel van ammoniak en hydrogenium kan nu nog gewijzigd worden. Door mid-

del van de geelkoperen dubbel-buis kan men namelijk in het brandende gasmengsel oxygenium voeren, waardoor de vlam haar eigenaardig karakter (bestaande in den lichtenden gelen kegel met het zeer weinig lichtende omhulsel) niet verliest; de vlam wordt dan natuurlijk veel kleiner, maar tevens sterker lichtend. Op dezelfde wijze kan men een mengsel van ammoniak en hydrogenuim met stikstofoxydule verbranden.

Om ammoniak met enkel oxygenium te verbranden hebben wij ons van de wijdere geelkoperen dubbel-buis bediend. Hierbij is op te merken, dat het gas op deze wijze rustig voort blijft branden, wanneer de openingen, waaruit ammoniak en oxygenium stroomen, niet te naauw zijn. Zijn de openingen te eng, zoo is het bijna onmogelijk de uitstroomende gassen te ontsteken. Wij bedienden ons daarom van de wijdere dubbel-buis, waarbij de ontsteking volstrekt geen bezwaar opleverde.

Alles te zamen genomen hebben wij alzoo ammoniak op de vijf volgende wijzen verbrand:

- A. NH_3 aan den rand der kleurlooze gasvlam, in lucht.
- B. NH_3 met H gemengd, in lucht.
- C. NH_3 met H gemengd, in oxygenium.
- D. NH_3 met H. vermengd, in stikstofoxydule.
- E. NH_3 in oxygenium.

Bij B, C en D geschiedde de vermenging met hydrogenuim op de boven beschrevene wijze óf in de Woulffsche flesch, óf in de T-vormige buis. Bij de verbrandingen met oxygenium en stikstofoxydule (C, D en E), wij willen dit in het voorbijgaan opmerken, was in de hieronder te vermelden verschijnselen geen enkel verschil te bespeuren, of men elk van deze gassen door de binnenste dan wel door de buitenste opening der dubbel-buis aanvoerde.

Het spectrum der ammoniakvlam is eenigzins verschillend naar de wijze van verbranding. In de eerste plaats bestaat er verschil in uitgebreidheid. Bij A strekte het zich uit op onze schaal van 35 tot ongeveer 90; bij B even zoo. Bij C en D strekte het zich uit van 30 tot 120; bij E van 28 tot ongeveer 130. In de tweede plaats bestaat er een zeer groot verschil in de intensiteit van het licht, welke bij A en B het kleinst, bij E verreweg het grootst is. Maar dit verschil in intensiteit is over de verschillende kleuren zeer ongelijk verdeeld. Het volgende moge dit duidelijk maken. Het rood is bij A en B slechts *weinig* flauwer, bij E slechts *weinig* sterker dan bij C en D; de grens waartoe het zich uitstrekt (de grens van het spectrum) is ook slechts weinig verschillend (28 en 35). De lichte en donkere strepen, welke in het rood, oranje en geel voorkomen, zijn bij A en B even goed zichtbaar als bij C en D, bij E slechts weinig beter. In het groen en blaauw bestaat daarentegen een aanmerkelijk verschil. Bij A en B is het groen en blaauw zoo flauw, dat daarin (voorbij 72) geen strepen met zekerheid meer te onderscheiden zijn; het blaauw is alleen met zeer wijde spleet waar te nemen; het spectrum eindigt bij 90. Bij C en D zijn het groen en blaauw veel intenser; er zijn nog duidelijk strepen en banden te onderscheiden tot 82; van daar tot het einde des spectrums, hetwelk ongeveer bij 120 ligt, is slechts uiterst flauw licht. Bij E eindelijk zijn het groen en blaauw zeer intens en vertoonen een' onbeschrijflijken rijkdom van lichte en donkere strepen, zoo als wij hier onder nader zullen zien; ook het violet, ofschoon flauw, is duidelijk waarneembaar, zoo als wij boven reeds opgaven tot 130.

Wanneer wij derhalve van A tot E opklimmen, zoo

neemt het rood een weinig in intensiteit toe, het oranje en geel mede een weinig, het groen en blaauw worden zeer veel sterker, en het violet, hetwelk bij A geheel ontbreekt, is bij E zeer duidelijk zichtbaar. Nu is de temperatuur der vlam bij C en D hooger dan bij A en B; wij zien hieruit, dat bij verhooging van temperatuur alle kleuren, welke de ammoniakvlam uitzendt, in intensiteit toenemen, maar de meer breekbare veel sterker dan de minder breekbare. Bij E daarentegen is de temperatuur der vlam lager dan bij C (zie Hoofdstuk III), en toch geeft E de grootste licht-intensiteit; men kan zich dit op de volgende wijze verklaren. Verbrandend hydrogenium zendt nagenoeg geen licht uit, verbrandende ammoniak doet dit wel; bij C verbrandt een mengsel van beide bij hoogere, bij E alleen het laatste bij eene lagere temperatuur; bij E zijn derhalve, bij gelijke grootte der vlam, meer ammoniakdeelen d. i. meer lichtgevende deelen aanwezig: de intensiteit van het licht zal dus grooter moeten zijn; en de hierdoor bij E ontstane winst weegt niet op tegen het verlies in licht-intensiteit ten gevolge der lagere temperatuur.

Het aangewende ammoniakgas werd steeds onmiddellijk vóór de verbranding bereid uit chloorammonium en kalk; uit den ontwikkelingstoestel tredende werd het door watten gefiltreerd, dan werd het door de Woulffsche flesch gevoerd, en daarna, met het hydrogenium, over stukjes gebranden kalk gedroogd en nogmaals door watten gefiltreerd. Bijzondere voorzorgen om het gas zuiver te verkrijgen werden niet aangewend.

Het hydrogenium werd op dezelfde wijze bereid en gezuiverd als pag. 80 is aangegeven.

Het oxygenium was bereid uit bruinsteen en opge-

vangen in een' ijzeren gashouder; vóór de verbranding werd het gevoerd door sterk zwavelzuur, over natronkalk en over chloorcalcium.

Het stikstofoxydule werd onmiddellijk vóór de verbranding bereid door verhitting van nitras ammoniae; het werd geleid door eene buis met natronkalk en daarna over chloorcalcium gedroogd.

Gaan wij nu over tot de nadere beschrijving van het spectrum der ammoniakvlam. Eene afbeelding daarvan ziet men op Plaat II. Fig. 4. Wij zeiden boven reeds dat bij E, d. i. bij de verbranding in oxygenium, de licht-intensiteit der vlam het grootst, en het spectrum het uitgebreidst is. Deze groote intensiteit van het licht is oorzaak, dat men het spectrum nog duidelijk kan waarnemen wanneer de breedte der spleet tot een minimum is gebracht; enkele flaauwe strepen worden dan wel is waar te lichtzwak om nog waargenomen te kunnen worden, maar daarentegen bemerkt men dan in verschillende deelen van het spectrum eene ontelbare menigte lichte strepen, door donkere van elkander gescheiden, terwijl deze, bij grootere wijdte der spleet, tot breede lichte banden te zamen vloeijen. Het is vooral in het rood, oranje, geel en groen, dat men zulke lichte banden vindt, welke zich bij zeer geringe spleetwijdte in eene groote menigte strepen oplossen. Wij noemden het aantal dier strepen ontelbaar: en in den gebruikten zin is dit woord volkomen juist; met ons instrument zijn die strepen niet te tellen. Bij eene matige spleetwijdte ziet men slechts lichte banden, welke zich bij naauwere spleetwijdte oplossen in eene zeer groote menigte zeer nabij elkander staande strepen, welke aan die banden een goribt voorkomen geven; het

is als of men eene *Navicula* door een mikroskoop ziet, hetwelk slechts even voldoende is om de daarop voorkomende strepen zichtbaar te maken, maar ze niet duidelijk genoeg vertoont om ze te kunnen tellen of er andere bijzonderheden van op te merken. Een krachtiger instrument dan het onze zou in deze geribte banden nog menige bijzonderheid aan het licht brengen. In de hieronder geplaatste opgaaf der metingen hebben wij dit verschijnsel aangeduid met de woorden: *gestreept voorkomen*.

Bij de beide eerste verbrandingswijzen (A en B) is de intensiteit van het licht der vlam niet groot genoeg, om het gebruik van eene zeer enge spleet toe te laten; het licht vermindert dan zoo zeer, dat alleen de helste gedeelten van het spectrum zichtbaar blijven, terwijl het grootste gedeelte niet meer waarneembaar is. Wij houden dit voor de reden, dat men bij A en B in het spectrum dat gestreepte voorkomen niet of bijna niet waarneemt: maakt men de spleet naauwer, ten einde te beproeven de gele en groene banden in strepen op te lossen, zoo wordt de lichtsterkte spoedig zoo gering, dat men niets meer ziet. Kon men de licht-intensiteit vergrooten, zoo zouden zonder twijfel ook bij A en B die opeenhoopingen van strepen zich laten waarnemen.

Bij de verbrandingswijzen C en D is de intensiteit van het licht der vlam gelegen tusschen die bij B en bij E. Eenige gele en groene banden vertoonen een gestreept voorkomen, maar niet zoo duidelijk als bij E.

Wij laten nu de opgaaf onzer metingen volgen, en wel korthedshalve slechts voor de verbrandingswijzen E en B. Het spectrum, dat A geeft, is volkomen gelijk aan dat van B; de spectra, die men bij C en D waarneemt, houden ongeveer het midden tusschen die

van B en E. Evenals bij het spectrum der cyanvlam hebben wij ook hier de voornaamste lichte banden aangeduid met de cijfers 1, 2 enz., de voornaamste lichte strepen of stelsels van strepen met α , β enz.

E. *Spectrum der vlam van ammoniak in zuurstof.*

$$Na \alpha = 50,0$$

28 Begin van het rood.

1.) 28 — $34\frac{1}{2}$ Flaauw licht.

α .) $\left. \begin{array}{l} 34\frac{1}{2} \\ 36 \end{array} \right\}$ Flaauwe lichte strepen, beide gevolgd door
eene donkere streep.

2.) $36\frac{1}{2}$ — 40,0 Gelijkmatig licht, met gestreept voorkomen.

β .) 40,0 — 41,0 Lichte band, bij *zeer* naauwe spleet zich oplossende in twee strepen op 40,0 en $40\frac{3}{4}$.

41,9 — 45,9 Zeer zwak verlichte achtergrond, met:

γ .) $\left\{ \begin{array}{l} 42,1 \\ 43,0 \\ 44,5 \end{array} \right\}$ Drie lichte strepen, van welke de
eerste zeer flaauw, de derde iets
heller, de middelste het helst is.

δ .) 45,9 — 46,9 Lichte band, bij *zeer* naauwe spleet zich oplossende in drie strepen, waarvan de eerste (op 45,9) zeer hel is.

46,9 — 47,7 Donkere band.

ϵ .) $\left\{ \begin{array}{l} 47,7 \\ 48,0 \end{array} \right\}$ Twee zeer flaauwe lichte strepen, de eerste
iets heller.

3.) 48,0 — 54,9 Gelijkmatig licht, met zeer sterk gestreept voorkomen, waarin duidelijk te onderscheiden:

ζ .) $\left\{ \begin{array}{l} 52,2 \\ 53,6 \end{array} \right\}$ Twee flaauwe lichte strepen.

η .) 54,9 Lichte streep, de helste van het geheele spectrum.

- 55,0—55,5 Donkere streep, scherp begrensd.
- 4.) 55,5—59,2 Gelijkmatig licht, met zeer sterk gestreept voorkomen. Lichte streep op 56.
- 59,2—59,9 Donkere band, scherp begrensd.
- 5.) 59,9—63,9 Gelijkmatig licht, met sterk gestreept voorkomen.
- 63,9—64,6 Donkere band, scherp begrensd.
- 6.) 64,6—68 $\frac{3}{4}$ Afnemend licht, met gestreept voorkomen, waarin duidelijk te onderscheiden:
- θ) $\left. \begin{array}{l} \{64,6\} \\ \{66,4\} \end{array} \right\}$ Twee zeer flauwe lichte strepen.
- ι.) 68 $\frac{3}{4}$ —69 $\frac{3}{4}$ Lichte band, bij zeer naauwe spleet twee helle strepen vertoonende, op 69 en 69 $\frac{1}{2}$.
- 69 $\frac{3}{4}$ —70 $\frac{1}{2}$ Donkere band, regts niet scherp begrensd.
- 7.) 70 $\frac{1}{2}$ —72,8 Gelijkmatig licht, regts iets sterker, met onduidelijk gestreept voorkomen.
- 72,8—74,0 Donkere band.
- κ.) 74,0 Lichte streep, gevolgd door zwak licht tot 75,1
- 75,1—76,1 Donkere band, zeer scherp begrensd.
- λ.) 76,1 Lichte streep, gevolgd door afnemend licht tot 79.
- 79 —79 $\frac{1}{2}$ Donkere band, niet scherp begrensd.
- 8.) 79 $\frac{1}{2}$ —83 Flauw licht.
- 83 Donkere streep, onduidelijk.
- 83 —90 Flauw, afnemend licht.
- μ.) 90 Lichte streep.
- 90 —130 Zeer flauw, afnemend licht, met moeilijk te onderscheiden donkere banden op 101, 107 en 112.
- 130 ongeveer. Einde van het spectrum.

- 8.) 80 —82 Flaauwe lichte band, regts zacht uitvloeijend.
 82 —90 Zeer zacht uitvloeijend licht.
 90 ongeveer. Einde van het spectrum.

De beide laatst behandelde spectra, van de cyan- en van de ammoniakvlam, zijn beide spectra van vlammen van stikstofhoudende gassen; in beide wordt bij de verbranding de stikstof in vrijen staat afgezonderd. Zoo deze in beide, bij de hooge temperatuur die zij in de vlam bezit, een deel van het licht uitzendt, hetwelk in het spectrum wordt waargenomen, laat het zich vermoeden, dat beide spectra een deel met elkander gemeen moeten hebben.

Vergelijkt men de boven gegevene opgaven onzer metingen, of de afbeeldingen op Plaat II (Fig. 3 en 4), zoo valt het aanstonds in het oog, dat beide spectra een geheel verschillend voorkomen hebben. En toch laat zich hier en daar eenige overeenkomst aantoonen, voornamelijk in het minder breekbare deel des spectrums. Zoo ziet men b. v.:

Band 1 der NH_3 -vlam valt gedeeltelijk samen met Band 3 en het daarvóór gaande flaauwe licht der C_2N -vlam. De middelste streep γ der NH_3 -vlam valt bijna samen met α der C_2N -vlam.

Band δ der NH_3 -vlam valt gedeeltelijk samen met Band 7 der C_2N -vlam.

De tweede streep ζ der NH_3 -vlam valt samen met de tweede streep β der C_2N -vlam; enz.

Daartegenover staan groote punten van verschil. Vooreerst vinden wij bij de ammoniakvlam in het blaauw en violet niets van de eigenaardige strepenstelsels terug, die in het spectrum der cyanvlam voorkomen. En ook in het overige deel des spectrums bestaat zeer veel verschil; de lichte en donkere banden in het rood, oranje, geel en groen verschillen, over het geheel genomen, met elkander in plaats: dikwijls vallen zeer helle gedeelten van het eene spectrum zamen met donkere of bijna donkere gedeelten in het andere. Bijv. De *lichte* band β der NH_3 -vlam valt zamen met een' donkeren band van de C_2N -vlam.

De *zeer helle* streep γ der NH_3 -vlam valt zamen met *uiterst flaauw* licht der C_2N -vlam.

Derhalve, in het kort: tusschen de spectra der cyan- en der ammoniakvlam is eenige overeenkomst niet te ontkennen, maar groot is zij niet; de *helste* gedeelten zijn in beide spectra verschillend — Op deze vergelijking komen wij in Hoofdstuk III terug.

Hier merken wij nog op, dat de vlam van NH_3 een geheel ander spectrum geeft, dan de vlam van H in lucht. In beide vlammen komen dezelfde elementen voor: N, H en O. Hieruit volgt, dat het licht, hetwelk eene vlam uitzendt, niet alleen afhangt van de elementen, welke in die vlam aanwezig zijn, maar ook van andere zaken: het zij van de temperatuur, het zij van de verbindingen, waarin de aanwezige elementen voorkomen.

Spectrum der vlam van nitrobenzine.

Uit het onmiddelijk voorafgaande blijkt de mogelijk-

heid, dat vlammen van andere stikstofhoudende gassen dan C_2N en NH_3 een spectrum zouden geven, waarin de stikstof, zoo die iets doet, weder andere strepen te weeg brengt. Het is uit dit oogpunt, dat wij onze aandacht vestigden op nitroverbindingen, ligchamen, waarin de stikstof op eene geheel andere wijze voorkomt dan in cyan of ammoniak. Wij bepaalden ons daartoe bij *nitrobenzine*.

Nitrobenzine ($C_{12}H_5NO_4$) verbrandt gemakkelijk met eene sterk lichtende en sterk walmende vlam. Het spectrum daarvan is onafgebroken, even als dat van elke vlam, waarin afgescheiden kooldeeltjes in sterke gloeiing verkeerden. De verbranding geschiedde in een' kleinen platina kroes; werd daarin aan de oppervlakte der vloeistof een stroom van zuurstof gevoerd, zoo werd de licht-intensiteit der vlam grooter; de afscheiding van rook, d. i. van onverbrande kooldeeltjes, bleef evenwel, ofschoon in mindere mate, bestaan. Het spectrum was, bij de invoering van zuurstof, even als te voren; alleen was de licht-intensiteit wat grooter en het violet een weinig verder zichtbaar.

Nitrobenzine met hydrogenium. — Er werd nu beproefd de nitrobenzine op eene andere wijze te doen branden. Daartoe werd een stroom van hydrogenium bereid, gezuiverd en gedroogd zooals pag. 80 is aangegeven, gevoerd door eene Woulffsche flesch, waarin zich nitrobenzine bij de gewone temperatuur bevond, zoodanig dat elke hydrogenium-bel door de vloeistof streek. Het ontwijkende gas, door eene glazen buis afgevoerd, bezat in hooge mate den geur van nitrobenzine. De vlam evenwel was volkomen gelijk aan die van hydrogenium zonder nitrobenzine-damp: bij het branden uit

glas was zij geel, bij het branden uit platina bijna ongekleurd, zeer weinig lichtend. Het spectrum bestond alleen uit het zeer flauwe licht, dat wij bij de hydrogeniumvlam (pag. 81) reeds beschreven hebben, benevens uit de sodiumstreep; deze laatste was bij den glazen brander zeer sterk, bij het platina zwak. Van andere strepen was niets te zien.

De Woulffsche flesch, waarin zich de nitrobenzine bevond, werd nu geplaatst in een' bak met kokend water. Aan de vlam was hierdoor, noch bij den glazen, noch bij den platina brander, eenigé verandering te bespeuren. In het spectrum daarentegen traden na eenigen tijd, toen de nitrobenzine tot zekere mate verwarmd was, nieuwe strepen op, en wel op 73 ($N_{ax}=50$) en op 119, d. i. juist op dezelfde plaats waar de strepen der koolwaterstofvlammen voorkomen, (zie pag. 98). Van andere strepen was niets te zien.

Het bleek derhalve, dat, althans bij de in het werk gestelde verbrandingswijze, de vlam van nitrobenzine geen andere strepen in het spectrum geeft, dan die aan de vlammen van alle koolwaterstof-verbindingen eigen zijn; de stikstof, die zonder twijfel bij de verbranding in vrijen staat wordt afgescheiden¹⁾, doet alzoo zelve geen licht ontstaan.

De nitrobenzine, die tot deze proeven werd aangevend, was bereid uit benzol en salpeterzuur, doch ove-

1) Over de ontledingswijze van nitroverbindingen bij verbranding is in het algemeen zeer weinig bekend. Bij de verbranding van nitrobenzine laat zich door den reuk niets bemerken van NO_2 , HO , noch van NO_4 of NO_3 ; er is derhalve ook geen NO_2 . Er blijft dan alleen NO en N over, en van deze is het ontwijken van NO zeer onwaarschijnlijk; derhalve moet de stikstof zich als vrij N . afscheiden. — Aan andere dan zuurstofverbindingen is hier wel niet te denken.

rigens was hare afkomst onbekend. Ten einde eenigzins te kunnen oordeelen over hare zuiverheid, bepaalden wij het kookpunt, door een' kwikthermometer te dompelen in den damp der kokende vloeistof; de thermometer bleef geruimen tijd constant op 217° . GERHARDT¹⁾ geeft op voor het kookpunt van nitrobenzine 213° .

Spectrum der vlam van zwavel.

Zwavel brandt, zoo als bekend is, met eene blaauwe vlam, wier lichtsterkte zeer gering is.

Het spectrum van die vlam is volkomen onafgebroken. Op onze schaal (zie pag. 70) strekte het zich uit van 35 tot ongeveer 140, alzoo van rood tot violet; strepen waren daarin, met uitzondering der zwakke sodiumstreep, niet zichtbaar, ook niet bij zeer geringe spleetwijdte. De betrekkelijke intensiteit der kleuren is evenwel eene geheel andere dan in het zonnenspectrum: rood, oranje en geel zijn in het spectrum der zwavelvlam zeer zwak, groen en blaauw daarentegen zeer sterk; het violet is flauw.

De vlam van zwavel doet eene oplossing van sulphas chinini sterk fluoresceren.

De verbranding geschiedde op een vlak porceleinen plaatje, waarop de stukjes zwavel met een' gloeienden platinadraad werden outstoken.

1) Chimie organique. III. p. 8.

Spectrum der vlam van zwavelwaterstof.

Het hydrogenium sulphuratum werd bij de volgende proeven onmiddellijk vóór de verbranding bereid uit zwavelijzer en verdund zwavelzuur; het werd door water gewasschen en vervolgens over chloorcalcium gedroogd. Het werd verbrand:

- A. in lucht.
- B. in zuurstof.
- C. in stikstofoxydule.

A. Vlam van zwavelwaterstof in lucht.

Het hydrogenium sulphuratum is een gas, hetwelk zich zeer gemakkelijk laat ontsteken; het brandt zoowel wanneer het uit eene naauwe, als wanneer het uit eene wijde opening stroomt.

Wanneer hot gas in de lucht verbrandt, dan is de vlam bleek blaauw van kleur. Inwendig bevat zij een' niet scherp begrensden donkeren kegel; daarop volgt het eigenlijk lichtende deel der vlam, hetwelk een blaauw licht uitzendt, en eindelijk nog met een smal, zeer weinig lichtend, uitwendig scherp bogrensd omhulsel is omgeven, dat van onderen zuiver paarsch, aan den top meer roodachtig paarsch van kleur is.

De vlam doet eene oplossing van sulphas chinini duidelijk, maar zwak, fluoresceren.

Het spectrum is volkomen onafgebroken; het strekt zich uit van 40 tot ongeveer 130. Van strepen was niets te bespeuren. Het bevat alzoo alle kleuren, van rood

tot het begin van het violet; maar alle zijn zwak, vooral rood, oranje, geel en violet; groen en blaauwgroen zijn betrekkelijk het sterkst. — Het onderste gedeelte, het midden en de top der vlam geven alle hetzelfde spectrum; alleen is bij het midden de intensiteit van alle kleuren veel grooter dan aan de basis of den top.

Het gas werd verbrand uit glas en uit geelkoper. Opmerkelijk is het, dat noch bij het branden uit glas noch uit geelkoper in het spectrum iets van de sodium-streep is te bespeuren.

Een platinadraad, in het heetste deel der vlam gehouden, gaf een spectrum van rood tot blaauw, waarin het groen in intensiteit gelijk was aan het groen in het spectrum der vlam; rood, oranje en geel waren veel sterker in het spectrum van het platina, terwijl het blaauw daarin zeer flauw was en het violet geheel ontbrak.

B. Vlam van zwavelwaterstof in zuurstof.

Doet men zwavelwaterstof in zuurstof verbranden, dan verkrijgt men eene licht blaauwe vlam, welke veel sterker lichtend is dan bij het branden van zwavelwaterstof in dampkringslucht. De verschillende deelen der vlam zijn dezelfde als bij laatstgenoemde vlam; alleen is de vlam in zuurstof veel kleiner dan die in lucht.

De vlam van zwavelwaterstof in zuurstof doet eene oplossing van sulphas chinini zeer sterk fluoresceren.

Het spectrum is volkomen onafgebroken, zonder een spoor van strepen. Het bevat alle kleuren en strekt zich uit van 35 tot 145. Rood, oranje en geel zijn flauw, het groen is een weinig sterker, blaauw en violet zijn zeer sterk.

Een platinadraad, in het heetste deel der vlam gehouden, gaf een spectrum van rood tot violet, waarin het blaauw even sterk was als het blaauw van het spectrum der vlam zelve; rood, oranje, geel en groen waren in het laatstgenoemde zwakker, het violet was daarin veel sterker en strekte zich aanmerkelijk veel verder uit.

Deze verbranding van het hydrogenium sulphuratum geschiedde met de wijdere en met de nauwere geelkoperen dubbel-buis (pag. 81). De zuurstof werd bereid, gezuiverd en gedroogd op dezelfde wijze als pag. 82 is vermeld.

C. Vlam van zwavelwaterstof in stikstofoxydule.

Wanneer men in de vlam van zwavelwaterstof stikstofoxydule voert, blijft de vlam uit de drie pag. 143 vermelde deelen bestaan, maar zij verkrijgt daarenboven een nieuw, geelgroen omhulsel, waardoor zij sterk wordt vergroot.

Het spectrum is weder volkomen onafgebroken en strekt zich uit van 35 tot 145; rood, oranje en geel zijn flauw; groen, blaauw en violet zijn sterk. Een platinadraad, in het heetste deel der vlam gehouden, gaf een spectrum, hetwelk met dat van den platina-draad, bij A (pag. 144) beschreven, overeenkwam: het groen was in intensiteit gelijk aan het groen in het spectrum der vlam.

De vlam van zwavelwaterstof in stikstofoxydule doet eene oplossing van sulphas chinini veel sterker fluoresceren dan de vlam van zwavelwaterstof in lucht, doch minder sterk dan die van zwavelwaterstof in zuurstof.

De verbranding van het hydrogenium sulphuratum in stikstofoxydule geschiedde bij de reeds genoemde proeven met de naauwere geelkoperen dubbel-buis (pag. 81). Het stikstofoxydule was bereid, gezuiverd en gedroogd op dezelfde wijze als bij de verbranding van kooloxyde (zie pag. 94).

Na afloop dezer proeven werd de verbranding van HS in NO nog op eene andere wijze in het werk gesteld, geheel overeenkomstig met die, waarop vroeger (pag. 84) H in NO werd verbrand. NO werd ontwikkeld uit nitras ammoniae, gevoerd door eene buis met natronkalk en door eene waschflesch, waarin zich eene geconcentreerde oplossing van sulphas ferrosus bevond, en opgevangen boven eene geconcentreerde oplossing van chloornatrium in flesschen van circa 2 liters inhoud. HS werd bereid als boven en door eene dubbel regthoekig omgebogen glazen buis, aan haar uiteinde met een kokertje van platina voorzien, in de flesch met NO gevoerd; het werd vooraf in de lucht outstoken. Wordt de vlam van HS alzoo gedompeld in eene atmosfeer van NO, zoo wordt zij oogenblikkelijk veel grooter en veel sterker lichtend; men kan in haar nog dezelfde deelen onderscheiden, die pag. 145 zijn vermeld, met dit verschil, dat het groene omhulsel veel uitgebreider is. Zeer spoedig neemt de licht-intensiteit der vlam, welke bij de eerste indompeling zeer groot is, af: naarmate NO vermindert wordt de vlam grooter, maar tevens het licht zeer veel zwakker; de vlam behoudt altijd hare eigenaardige groene kleur, totdat zij wordt uitgedoofd. Het spectrum, op deze wijze verkregen, was volkomen gelijk aan het zoo even (pag. 145) beschrevene bij de eerste verbrandingswijze van HS in NO: rood, oranje en geel waren zeer zwak, blaauw en violet veel sterker, het

groen het allersterkst. Bij het verflaauwen der vlam bleef het groen steeds het langst zichtbaar. De sodium-streep was, in woerwil dat het platina, waaruit het gas brandde, in den aanvang goed gereinigd was, zeer sterk, waarschijnlijk ten gevolge van het chloornatrium, dat de binnenwanden der flesschen bedekte ¹⁾, waarvan eene kleine hoeveelheid op de eene of andere wijze in de vlam geraakte of het platina verontreinigde.

Wij hebben boven (pag. 85) bij de verbranding van H in NO melding gemaakt van de vorming van NO_2 , welke daarbij plaats had; hetzelfde feit namen wij nog sterker of althans nog duidelijker waar bij deze verbranding van HS in NO. Van den aanvang der verbranding ontstond er namelijk in de flesch een zeer dikke witte nevel, welke steeds in hoeveelheid toenam en zeer spoedig de geheele flesch vulde. Na afloop der verbranding werd in iedere flesch een weinig gedestilleerd water gegoten, de flesch gesloten en eenige malen geschud. De vloeistof, die zeer sterk zuur reageerde, werd nu gefiltreerd; bij een deel daarvan werd chloorbaryum gevoegd, waardoor een *zeer overvloedig* precipitaat ontstond, hetwelk in verdund zoutzuur niet oplosbaar was; met een ander deel werd, door middel van kaustieken kalk en een staafje met zoutzuur, op ammoniak gereageerd, waarbij dit laatste ligchaam zich evenwel niet met zekerheid liet aanwijzen.

Het resultaat is derhalve: geen vorming van ammoniak in merkbare hoeveelheid; zeer overvloedige vorming van zwavelzuur. Het ontstaan van zwavelzuur nu is een bewijs voor het optreden van NO_2 . Bij de verbranding

1) Men herinnere zich, dat het stikstofoxydale boven chloornatrium-oplossing was opgevangen.

van HS ontstaat eerst HO en SO_2 ; is er nu tevens NO_2 aanwezig, hetwelk door zuurstof der dampkingslucht, die door den geopenden hals der flesch kon indringen, in NO_3 en NO_4 kan overgaan, zoo *moet* er SO_3 , HO ontstaan. Deze vorming van zwavelzuur was zoo sterk, dat na afloop der verbranding de inhoud der flesschen nimmer den reuk bezat van SO_2 , maar steeds alleen van NO_3 of NO_4 ; het schijnt dus, dat het gevormde NO_2 met de ingedrongen zuurstof der lucht *al* het zwavelig-zuur verandert in zwavelzuur. Het precipitaat, dat op de boven beschrevene wijze door het zwavelzuur, in ééne flesch van 2 liters inhoud gevormd, en chloorbarium verkregen werd, bedroeg volgens schatting eenige grammen ¹⁾.

Over de wijze, waarop dit NO_2 uit NO kan ontstaan, hebben wij op pag. 85 reeds gehandeld. Het aldaar gezegde over het ontstaan van NO_2 is voor het grootste gedeelte ook hier toepasselijk; wij gaan het verder met stilzwijgen voorbij.

Spectrum der vlam van zwavelkoolstof.

De zwavelkoolstof (CS_2) werd verbrand:

A. In lucht, zonder en met hydrogenium.

1) Volgens berekening kunnen 2 liters NO 7,1 gram SO_3 , BaO geven, wanneer men namelijk aanneemt, dat de verbranding plaats heeft volgens de vergelijking: $3\text{NO} + \text{HS} = \text{HO} + \text{SO}_2 + 3\text{N}$; dat eene zeer kleine hoeveelheid (wier gewigt verwaarloosd is) anders ontleed is, zoodat er NO_2 ontstaat, en dat dit NO_2 met de ingedrongen zuurstof der lucht SO_2 heeft omgezet in SO_3 .

- B. Dampvormig met hydrogenium vermengd, in zuurstof.
- C. Dampvormig met hydrogenium vermengd, in stikstofoxydule.
- D. In stikstofoxyde.

A. Vlam van zwavelkoolstof in lucht.

Damp van zwavelkoolstof, met lucht vermengd, behoort tot de zeer gemakkelijk ontbrandbare gasvormige lichamen. Giet men een weinig zwavelkoolstof in eene open schaal, zoo is het voldoende een niet eenmaal rood gloeienden platinadraad op eenigen afstand daarboven te houden, om eerst den damp en daardoor ook de vloeistof te ontsteken. Maakt men een' platinadraad gloeiend en laat men dien afkoelen tot ver beneden de in een donker vertrek nog zichtbare gloeihitte, zoo is de temperatuur (wanneer de afkoeling niet al te ver is gegaan) nog hoog genoeg om de zwavelkoolstof te doen ontvlammen. DRAPER¹⁾ heeft de temperatuur, waarbij alle lichamen zichtbaar beginnen te gloeijen, bepaald op 525° C; is dit juist, dan ontvlamt zwavelkoolstof-damp reeds bij eene temperatuur, die ver beneden 525° C gelegen is. FRANKLAND²⁾ geeft als ontbrandingstemperatuur van zwavelkoolstof-damp op: 149° C.

De zwavelkoolstof werd nu in eene platinaschaal

1) Phil. Mag. (3). 30, p. 345.

2) Ann. d. Chem. und Pharm. 124, p. 101. — FRANKLAND bepaalde de betrekkelijke ontbrandbaarheid van C_2H_4 , C_4H_4 , CO, H en CS_2 -damp. Hij vond, dat C_2H_4 de hoogste temperatuur ter ontbranding vereischt, daarop volgt C_4H_4 , dan CO en eindelijk H, maar dit laatste vereischt altijd ter ontbranding nog de aanraking met een sterk rood-gloeiend lichaam; CS_2 -damp ontbrandt volgens hem, zoo als gezegd is, reeds bij 149° C. — De betrekkelijke ontbrandbaarheid van C_2H_4 , C_4H_4 en H was ook reeds door DAVY onderzocht.

verbrand en op de genoemde wijze ontstoken. Zij brandt dan met eene grootc, licht blaauwe vlam, die eene oplossing van sulphas chinini zeer sterk doet fluoresceren. Het spectrum dier vlam is volkomen onafgebroken; het strekte zich op onze schaal uit van 33—135, alzoo van rood tot het begin van violet. Rood, oranje, geel en violet zijn zeer flauw, vooral het geel; groen en blaauw zijn zeer sterk. De sodiumstreep was zeer flauw zichtbaar; van andere strepen was niets te zien. Dit spectrum heeft voor een deel groote overeenkomst met dat der vlam van zwavel in lucht, voor een ander deel met dat der kooloxyde-vlam in lucht; met het spectrum der koolwaterstofvlammen ontbreekt alle overeenkomst.

Damp van zwavelkoolstof werd nu nog op eene andere wijze, met hydrogenium vermengd, in de lucht verbrand. Hydrogenium, op de pag. 80 vermelde wijze bereid en gedroogd, werd gevoerd door eene Woulffsche flesch, op welker bodem zich een weinig zwavelkoolstof bevond; dit ligchaam verdampt reeds bij de gewone temperatuur zoo gemakkelijk, dat het in de meeste gevallen onnoodig is, een gas, hetwelk men met zwavelkoolstof-damp wil vermengen, door de vloeistof te voeren: strijken *langs* de oppervlakte van het vocht is voldoende. Het hydrogenium, op deze wijze met damp van zwavelkoolstof bedeed, werd ontstoken, waarbij òf glas òf geel koper als brander diende. In het eerste geval was in het spectrum de sodiumstreep zeer duidelijk zichtbaar, in het tweede geval was zij zeer flauw.

De vlam, die op deze wijze van H en CS_2 -damp verkregen wordt, is, in haar geheel beschouwd, bleek blaauw van kleur. Zij bestaat uit 1°. een' inwendigen donkeren kegel; 2°. een zeer breed, lichtend deel daaromheen, van licht blaauwe kleur, en 3°. een weinig lichtend,

donker blaauw omhulsel, hetwelk vooral aan den top der vlam sterk is ontwikkeld. De kleur van dit laatste omhulsel is eenigzins afwisselend; bij het branden uit geelkoper is het donker blaauw, bij het branden uit glas karmozijnrood. Maakt men bij een' geelkoperen brander de vlam zeer groot, zoo wordt het omhulsel aan de basis der vlam mede purper- of roodachtig van kleur. Deze verschillen in kleur worden waarschijnlijk veroorzaakt door meer of minder natriumdamp in de vlam; — het spectrum toch is steeds hetzelfde, hoedanig het omhulsel ook gekleurd moge zijn; alleen de sodiumstreep is meer of minder sterk. Nog een ander feit, hetwelk mede hiervoor pleit, is dit: doet men het mengsel van H en CS_2 -damp uit glas branden, zoo is het omhulsel in den aanvang, wanneer het glas nog koud is, blaauw; naarmate het glas heeter wordt, gaat de kleur meer en meer in purper over, en kan aan de basis der vlam zelfs geel worden.

Het spectrum der dus verkregen vlam van H en CS_2 -damp is hetzelfde als het zoo even beschrevene van CS_2 alleen; alleen strekt het violet zich in het eerstgenoemde een weinig verder uit. Het spectrum is volkomen onafgebroken, rood, oranje en geel zijn zeer zwak, blaauw en violet zijn sterk, het groen is het allersterkst; het spectrum strekt zich uit van 40—140.

Bij deze laatste proeven werd de Woulffsche flesch met de zwavelkoolstof soms verwarmd; de temperatuur was afwisselend tusschen 9° en 40° C. Bij eene hoogere temperatuur verdampt wat meer zwavelkoolstof, maar in het spectrum geeft dit geen verandering.

B. Vlam van zwavelkoolstof-damp, met hydrogenium vermengd, in zuurstof.

Voert men zuurstof in de vlam van H en CS_2 -damp, zooals die zoo even beschreven is, dan wordt zij veel kleiner en iets sterker lichtend. Het licht blaauwe deel der vlam (pag. 150) verkrijgt eene grootere licht-intensiteit, maar wordt veel kleiner; het buitenste omhulsel krimpt mede een weinig zamen, doch veel minder dan het sterk lichtende deel.

De verbranding geschiedde met de naauwere geelkoperen dubbel-buis (pag. 81). De zuurstof was bereid uit bruinsteen en opgevangen boven water; zij werd vóór het gebruik gevoerd door eene waschflesch met sterk zwavelzuur, over natronkalk en over chloorcalcium.

Het spectrum was volkomen gelijk aan dat van dezelfde vlam in lucht, met dit verschil, dat bij de verbranding in zuurstof de intensiteit van alle kleuren iets grooter was. Groen, blaauw en violet waren zeer sterk; rood, oranje en geel zeer flauw. Van strepen was niets te zien.

De fluorescentie van sulphas chinini is bij de vlam in zuurstof veel sterker dan bij de vlam in lucht.

C. Vlam van zwavelkoolstof-damp, met hydrogenium vermengd, in stikstofoxydule

Voert men in dezelfde vlam van H en CS_2 -damp in plaats van zuurstof, stikstofoxydule, zoo wordt de vlam niet kleiner, maar grooter dan die in lucht. De drie op pag. 150 genoemde deelen van de vlam in lucht worden alle veel kleiner, maar er treedt een nieuw, zeer breed en zeer weinig lichtend omhulsel op, hetwelk de vlam

vooral aan den top sterk vergroot. Het bovenste gedeelte van dit nieuwe omhulsel is geelgroen van kleur, het onderste eenigzins meer roodachtig.

Het spectrum van het lichtende deel der vlam strekte zich uit van 36—145, en was volkomen gelijk aan het op pag. 151 van dezelfde vlam in lucht vermelde. De weinig lichtende, door het nieuwe omhulsel gevormde top der vlam geeft hetzelfde spectrum, alleen met veel geringer licht-intensiteit, waardoor de uiteinden van het rood en het violet onzichtbaar worden. Van strepen was in geen enkel deel der vlam, ook bij zeer geringe splietwijdte, iets te bespeuren.

De verbranding geschiedde met dezelfde dubbel-buis, die bij B (pag. 152) was aangewend. Het stikstofoxydule was op dezelfde wijze bereid als bij de verbranding van het cyan (pag. 109), en werd evenzoo gezuiverd.

De vlam in stikstofoxydule doet eene oplossing van sulphas chinini veel sterker fluoresceren dan de vlam in lucht, doch minder sterk dan de vlam in zuurstof.

D. Vlam van zwavelkoolstof in stikstofoxyde.

Deze verbranding werd op tweeërlei wijze in het werk gesteld. Vooreerst werd stikstofoxydule, verkregen door inwerking van koud salpeterzuur van 1,20 spec. gewigt op koper en door water gewasschen, gevoerd door zwavelkoolstof, en het alzoo met zwavelkoolstofdamp bedeelde gas, bij het uitstroomen in de lucht, ontstoken. De vlam, op deze wijze verkregen, lijkt volkomen op die, onder C beschreven, waarbij vooral eigenaardig is het geelgroene omhulsel, dat de vlam omgeeft. Het spectrum was volkomen gelijk aan dat onder C vermeld.

In de tweede plaats werd een weinig zwavelkoolstof in een platinaschaaltje ontstoken en te gelijker tijd door het vocht een sterke stroom van gewasschen stikstofoxyde, bereid als zoo even vermeld is, gevoerd. Het spectrum van deze vlam was in alle opzigten hetzelfde als bij de eerste verbrandingswijze: van strepen was niets te bespeuren.

In beide gevallen was de fluorescentie bij sulphas chinini sterk, doch veel minder sterk dan bij de verbranding van CS_2 in zuurstof.

Vatten wij het gezegde nog eenmaal zamen, zoo komt het hierop neder, dat zwavelkoolstof, op welke der genoemde wijzen (in lucht, in O, in NO of in NO_2) ook verbrand, steeds nagenoeg hetzelfde spectrum geeft, een spectrum, dat geheel overeenkomstig is met dat der vlam van S en met dat der vlam van CO; strepen komen er (behalve soms Na α) volstrekt niet in voor, zoodat het in alle opzigten verschilt van het spectrum der koolwaterstofvlammen, hetwelk geheel uit karakteristieke strepen bestaat. Opmerkelijk is de sterke fluorescentie, die de vlam van zwavelkoolstof opwekt.

Dit laatste punt was reeds vroeger bekend. VON BABO ¹⁾ maakte er reeds in 1855 tot photographeren gebruik van. Doch afwijkend van het door ons gevondene, is hetgeen VON BABO en J. MÜLLER vermelden omtrent het *spectrum* der zwavelkoolstofvlam, brandende in stikstofoxyde. Met één flintglasprisma ontwierpen zij een spectrum daarvan en beschrijven dit als volgt ²⁾: „Es zeigte sich ein vollkommenes Spectrum, bei welchem

1) Pogg. Ann. 97, p. 499.

2) Pogg. Ann. 97, p. 509.

„aber, wie wohl zu erwarten stand, das violette Ende „ungewöhnlich intensiv erschien. Schwarze Streifen fehlten, dagegen zeigten sich drei helle Linien, nämlich zwei im *Gelb* und eine im *Grün*. Am hellsten war die eine Linie im *Gelb*, nach ihr die im *Grün*, während die zweite Linie im *Gelb* ziemlich schwach war.”

VON BABO en MÜLLER zagen derhalve strepen, waar wij ze niet zagen. Zonder twijfel is eene der vermelde gele strepen de sodiumstreep, aangezien zij een *glazen* brander gebruikten. Doch vanwaar de beide andere strepen ontstonden is moeilijk te verklaren; hare betrekkelijke ligging ten opzichte der Fraunhofersche strepen wordt niet vermeld. De verbrandingswijze van von BABO en MÜLLER was volkomen dezelfde als onze eerste wijze: alleen met dit verschil dat zij het gas voerden door eene buis met kaustieken kalk. Kan ook hierin, in het meêvoeren van vaste deeltjes, de oorzaak van het optreden dier strepen te zoeken zijn?

Spectrum der vlam van zwavelammonium.

Tot het verkrijgen eener vlam van zwavelammonium werden de volgende proeven genomen.

Uit zwavelijzer en verdund zwavelzuur werd zwavelwaterstof ontwikkeld, welke, na door eene waschflesch met water gestreken te zijn, in ammonia liquida werd geleid. Het doorvoeren van zwavelwaterstof werd, zoo veel mogelijk onder afsluiting van de lucht, eenige uren voortgezet; de aldus verkregen vloeistof, welke eene zeer licht gele kleur bezat, werd geoordeeld NH_4S , HS te bevatten.

Deze vloeistof werd, terstond na de bereiding, overgebracht in eene Woulffsche flesch, waardoor een stroom van hydrogenium gevoerd werd. Dit hydrogenium werd ontwikkeld uit zink en verdund zwavelzuur en, alvorens de Woulffsche flesch te bereiken, door eene buis met natronkalk geleid. Eene glazen buis, aan de Woulffsche flesch verbonden, diende tot afvoer van het gas, hetwelk daarop ontstoken werd. Als brander diende glas en geelkoper.

De aldus verkregen vlam geleek volkomen op die van zwavelwaterstof; met het bloote oog waren daarin dezelfde deelen als in laatstgenoemde vlam (zie pag. 143) te onderscheiden, namelijk een inwendige donkere kegel, daaromheen een vrij sterk lichtend, blaauw gedeelte, hetwelk omgeven was met een smal paarsch omhulsel. Bij het branden uit glas was dit omhulsel aan de basis der vlam geel, in het overige deel roodachtig paarsch; bij het branden uit geelkoper was het geheel en al blaauwachtig paarsch, zeer weinig lichtend. Zonder twijfel was de soda van het glas de oorzaak van dit verschil in kleur: bij het gebruik van den glazen brander was de sodiumstreep in het spectrum ook veel sterker dan bij het gebruik van den geelkoperen; in het laatste geval was zij zeer flauw.

Het spectrum dezer vlam was, op het genoemde verschil in de sterkte der sodiumstreep na, hetzelfde bij het branden uit glas en uit geelkoper. Het geleek in alle opzichten op dat der zwavelwaterstofvlam. Het strekte zich uit van 35—140; het was volkomen onafgebroken en bevatte alle kleuren, maar van deze was het groen verreweg het sterkst. Van de strepen, die in het spectrum der ammoniakvlam voorkomen, was niets te bespeuren. Evenals bij de zwavelwaterstofvlam

was ook hier de fluorescentie van sulphas chinini vrij sterk.

Men mag hieruit afleiden, dat, onder de gegevene omstandigheden, uit de oplossing van NH_4S , HS hoofdzakelijk HS ontwijkt. — Het doorvoeren van hydrogenium werd een' geruimen tijd voortgezet: vlam en spectrum bleven onveranderd.

Bij de oplossing van NH_4S , HS werd nu eene *kleine* hoeveelheid ammonia liquida gevoegd: vlam en spectrum veranderden niet.

Na toevoeging van meer ammonia liquida veranderde het voorkomen van vlam en spectrum geheel, en de fluorescentie van sulphas chinini hield op. De vlam was niet meer blaauw, maar bevatte inwendig eene gele kern, omgeven door een weinig lichtend omhulsel, volkomen gelijk aan de vroeger (pag. 128) beschreven vlam van een mengsel van H en NH_3 . Het spectrum was dat derzelfde ammoniakvlam; het bestond uit de op pag. 137 vermelde strepen en banden.

Voegt men NH_3 in voldoende hoeveelheid bij NH_4S , HS, alles in water opgelost, zoo ontstaat er NH_4S . Voegt men weinig NH_3 toe, zoo verkrijgt men een mengsel van NH_4S en NH_4S , HS; voegt men veel NH_3 toe, dan verkrijgt men een mengsel van NH_3 en NH_4S .

Uit het eerste mengsel (NH_4S en NH_4S , HS) zullen, bij het doorvoeren van hydrogenium, beide bestanddeelen voor een deel vervluchtigd worden; maar de grootere vluchtigheid van HS boven die van NH_4S en NH_4S , HS is oorzaak, dat het laatste ligchaam voor een deel ontleed wordt, zoodat het door het hydrogenium meêgevoerde hoofdzakelijk uit HS bestaat. Vlam en spectrum vertoonen zich hierbij evenzoo als ware er niets dan HS; maar dat er ook NH_4S en dus ook NH_3 vervluchtigt,

is zeker. Hieruit volgt, dat kleine innengselen in een gas zich niet altijd in de vlam of het spectrum verraden.

Uit het tweede mengsel (NH_3 en NH_4S) zal een stroom van hydrogenium ook van beide bestanddeelen iets meêvoeren, maar van het eerste, d. i. van het vlugtigere NH_3 , veel meer. De vlam verkrijgt daardoor geheel het voorkomen eener ammoniakvlam, terwijl van het aanwezen eener zwavelverbinding noch in het spectrum noch door fluorescentie iets is te bemerken.

Eene andere hoeveelheid ammoniak-oplossing werd in twee gelijke deelen verdeeld. De cone helft werd met gewasschen zwavelwaterstof verzadigd en daarop weder met de tweede helft vereenigd. Alzoo werd eene oplossing van NH_4S verkregen. Deze werd eenigen tijd met zwavel gedigereerd en daarop gefiltreerd; zij was nu zeer donker geel van kleur en bevatte een of meer prolusulphureten van ammonium. Met deze vloeistof werd nu op dezelfde wijze gehandeld als boven met de oplossing van $\text{NH}_4\text{S}, \text{HS}$: er werd een stroom van hydrogenium doorgevoerd en dat hydrogenium ontstoken. Het brandde uit glas en uit geelkoper. De vlam bestond weder uit eene gele kern met een omhulsel; dit omhulsel was bij het branden uit geelkoper steeds zeer weinig lichtend; bij het branden uit glas was dit evenzoo het geval zoo lang het glas nog niet sterk verhit was, maar wanneer het door de vlam heet was geworden, nam het omhulsel eene gele kleur aan. Het spectrum was (bij glas en bij geelkoper) dat der ammoniakvlam. Eene oplossing van sulphas chinini fluoresceerde volstrekt niet.

Wij hebben hier weder *voornamelijk* ontwijking van NH_3 ; *in de vlam* is van eene zwavelverbinding niets te

bemerken. Dat er evenwel eene zoodanige zich mede vervlugtigt, bleek uit de beide volgende proeven. Het ontwijkende gasmengsel bragt in eene oplossing van acetate plumbi, behalve een wit precipitaat door het overvloedige NH_3 , eene donkere verkleuring door het ontstaan van PbS te weeg; in eene oplossing van ijzerchloride veroorzaakte het ontwijkende gasmengsel een zwartbruin precipitaat, bestaande uit een mengsel van Fe_2O_3 , FeS en S .

Er blijkt op nieuw uit, dat kleine inmengselen in een gas zich *niet altijd* in het spectrum der vlam laten waarnemen.

Spectra der vlammen van hydrogenium, vermengd

- A. met zoutzuur;
- B. met koolzuur;
- C. met zwaveligzuur.

Tot een later te vermelden doel werden mengsels van H met HCl , van H met CO_2 en van H met SO_2 in lucht en in zuurstof verbrand. Het hydrogenium werd daartoe ontwikkeld en gezuiverd als op pag. 80 is vermeld. Het zoutzuur werd ontwikkeld door verwarming van keukenzout met sterk zwavelzuur; het koolzuur werd verkregen door inwerking van verdund zoutzuur op wit marmer en door eene buis gevoerd, met kleine stukjes bicarbonas sodae gevuld; het zwaveligzuur werd bereid door verwarming van koper met sterk zwavelzuur. De vermenging der beide gassen had plaats in eene Woulffsche flesch, op dezelfde wijze als op pag. 129 bij de ammoniakvlam (H met NH_3) werd vermeld.

A. Vlam van hydrogenium vermengd met zoutzuurgas.

De Woulffsche flesch werd half gevuld met sterk zoutzuur. Het ontwijkende mengsel van H en HCl werd over chloorcalcium gedroogd en daarop ontstoken; als brander diende glas of geelkoper, hetwelk noch in de vlam noch in het spectrum eenig verschil gaf.

Bij het branden in de lucht is de vlam geelgroen, sterk verlengd, veel grooter dan die van H zonder ingemengd HCl . Het spectrum is flauw, doch bevat duidelijk alle kleuren, waarvan groen het sterkst; het is onafgebroken, zonder eenige streep, behalve de sodiumstreep, die echter, ook bij het branden uit glas, zeer flauw was.

Voert men (bij het gebruik der geelkoperen dubbelsbuis) zuurstof in de vlam, zoo wordt deze veel kleiner en een weinig sterker lichtend; hare kleur blijft overigens onveranderd, en evenzoo het spectrum, dat alleen een weinig lichtsterker is. Fluorescentie van sulphas chinini = 0.

Bij deze proeven werd de toevoer van H en van HCl zoodanig geregeld, dat nu eens veel, dan weinig HCl in verhouding tot H , werd aangevoerd, waarover naar de snelheid, waarmee de gasbellen door de vlocistof in de Woulffsche flesch streken, eenigermate kon geoordeeld worden. Bij zeer weinig HCl is de geelgroene kleur der vlam zeer zwak; bij vermeerderden toevoer van HCl wordt eindelijk het gasmengsel niet meer brandbaar.

Bij het gebruik der geelkoperen buis was het een noodzakelijk vereischte, dat deze volkomen gereinigd was. Bij geringe oxydatie van het metaal vertoonden zich, vooral bij het verbranden in zuurstof, in het spectrum

zeer vele roode, groene, blaauwe en violette strepen, aan koperchloride toebehoorende.

Het resultaat dezer proeven is alzoo, dat een mengsel van H en HCl, in lucht of in zuurstof brandende, dezelfde vlam en hetzelfde spectrum geeft als H brandende in Cl (zie pag. 89).

B. Vlam van hydrogenium vermengd met zoutzuur.

De Woulffsche flesch werd hierbij voor een klein gedeelte met water gevuld. Het ontwijkende mengsel van H en CO₂ werd over chloorcalcium gedroogd en daarop ontstoken; als brander diende eene glazen, eene ijzeren en eene geelkoperen buis, die alle dezelfde vlam met hetzelfde spectrum gaven.

Bij het branden in de lucht is de vlam licht blaauw, gelijk aan die van kooloxyde; alleen is de intensiteit van het licht bij de vlam van H met CO₂ een weinig kleiner. Het is als heeft men eene vlam van kooloxyde, die met waterdamp verdund is. Het spectrum is volkomen hetzelfde als het op pag. 91 van de kooloxyde-vlam beschrevene.

Voert men (bij het gebruik der geelkoperen dubbelbuis) zuurstof in de vlam, zoo wordt deze veel kleiner maar tevens sterker lichtend; de kleur blijft blaauw; het spectrum is hetzelfde als dat der vlam in lucht. Van de sodiumstreep is niets te zien. Fluorescentie van sulphas chinini niet merkbaar.

Bij deze proeven werd de hoeveelheid aangevoerd CO₂ in verhouding tot die van H weder afgewisseld, zoodat nu eens veel, dan weinig CO₂ in de vlam werd gevoerd, hetgeen binnen zekere grenzen geen verschil opleverde; te veel CO₂ maakte het mengsel onbrandbaar. Had de hoeveelheid van H een weinig de overhand boven die

van CO_2 , zoo kon de vlam een' dunnen platinadraad in eenige minuten slechts tot het begin van smelting brengen; in de vlam van H (zonder CO_2) in zuurstof was het uiteinde van denzelfden draad in weinige seconden tot een bolletje zamengesmolten.

Vroeger hebben wij gezien, dat H brandt met eene nagenoeg kleurlooze, CO met eene blaauwe vlam; de laatst beschrevene proef leert ons, dat een mengsel van H met CO_2 brandt als CO. Het is nu de vraag, waardoor dit blaauwe licht ontstaat. Twee gevallen kan men zich hier voorstellen: 1°. bij de verbranding van CO tot CO_2 ontstaat, *als onmiddellijk gevolg van het tot stand komen der scheikundige verbinding*, blaauw licht; of 2°. het is het reeds gevormde koolzuur, dat bij eene zeer hooge temperatuur blaauw licht uitzendt. Welk dezer beide gevallen de waarheid is, kunnen onze laatst vermelde proeven niet beslissen; zij laten zich door beide hypothesen verklaren. Men kan aannemen, dat H en CO_2 in de vlam worden omgezet in HO en CO, welk CO dan weder met van buiten toegetroden zuurstof tot CO_2 verbrandt, en bij die verbranding, volgens het 1^{ste} geval, een blaauw licht uitzendt; maar men kan ook aannemen, dat CO_2 als zoodanig blijft bestaan en H door van buiten toegetroden zuurstof tot HO verbrandt, waarbij zooveel warmte wordt ontwikkeld, dat CO_2 zoodanig verhit wordt, dat het zelflichtend wordt met blaauw licht.

De kennis omtrent de chemische processen in vlammen is veel te gering om hier eene beslissing te kunnen uitbrengen. Wij herinneren hier nog aan de beide volgende proeven van GROVE¹⁾. 1°. Gelijke volumina H

1) Phil. Mag. (3). 31, p. 26.

en CO_2 bragt hij boven water in eene verdeelde glazen buis, waardoor een platinadraad ging, die door een galvanischen stroom gloeiend werd gemaakt. Na eenigen tijd was het volumen van het gasmengsel tot de helft teruggebragt, en het overblijvende bleek CO te zijn. 2°. Hij vulde de buis met vochtig CO , bragt den platinadraad in gloeiing en verkreeg nu bij verschillende proeven eene vermeerdering van het gasvolumen van $\frac{1}{5}$ à $\frac{1}{3}$; een potaschkogel, in de buis gebragt, deed het gas zijn vorig volumen weder aannemen. Het is duidelijk, dat hier de omgekeerde werking plaats had als bij de 1^{ste} proef: er was hier HO ontleed, waardoor met CO verkregen werd H en CO_2 . De werking, die H en CO_2 of HO en CO op elkander uitoefenen, is derhalve afhankelijk van ten deele nog onbekende omstandigheden.

Zooveel heeft onze proef geleerd, dat, wanneer een gas of een gasmengsel met eene blaauwe vlam brandbaar is, en de verbrandingsproducten geheel door potasch absorbeerbaar zijn, men geen rogt heeft dit voor CO te houden; het kan ook zijn H met CO_2 gemengd.

C. Vlam van hydrogenium vermengd met zwaveligzuur.

Bij deze proeven werd de Woulffsche flesch ter halver hoogte met water gevuld. Het ontwijkende mengsel van H en SO_2 werd over chloorcalcium gedroogd; als brander diende glas en geelkoper, hetgeen noch in de vlam noch in het spectrum eenig verschil gaf. De verbranding in zuurstof geschiedde met de geelkoperen dubbel-buis.

De vlam in lucht en de vlam in zuurstof zijn beide zeer fraai blaauw gekleurd, gelijkende op de vlam van zwavelwaterstof; bij de vlam in zuurstof is de licht-in-

tensiteit grooter dan bij die in lucht. In beide gevallen is het spectrum volkomen onafgebroken, ook bij zeer geringe spleetwijdte; de sodiumstreep is, zelfs bij het branden uit glas, niet zichtbaar. Het spectrum is volkomen hetzelfde als dat van brandende zwavel of brandende zwavelwaterstof.

Opmerkelijk is het nog, dat deze vlam van H met SO_2 eene oplossing van sulphas chinini bij het branden in lucht *sterk*, bij het branden in zuurstof *zeer sterk* doet fluoresceren. Hetzelfde verschijnsel hebben wij aangetroffen bij de vlammen van zwavel en van alle onderzochte zwavelverbindingen (HS , CS_2 , NH_4S). Evenals bij de verbranding van H met CO_2 vermengd, kunnen wij ook hier vragen: Is het blaauwe licht, hetwelk zoo vele fluorescentie-opwekkende stralen bevat en door de vlam van H met SO_2 wordt uitgezonden, eenvoudig het gevolg van sterke verhitting van SO_2 ? of geven H en SO_2 in de vlam HO en S, waarvan het laatste zich met de van buiten toegetreden zuurstof verbindt en als onmiddellijk gevolg van die verbinding blaauw licht uitzendt? Op deze vragen komen wij in het volgende hoofdstuk terug.

HOOFDSTUK III.

ALGEMEENE OPMERKINGEN.

Zeer kortelijk zullen wij in dit hoofdstuk de volgende punten ter sprake brengen:

- I. De temperatuur der vlammen.
 - II. Verschil tusschen de spectra van vaste en druipend vloeibare, en van gasvormige lichamen.
 - III. Identiteit der spectra van een gasvormig ligchaam, door electriciteit en door verhitting in eene vlam verkregen.
 - IV. Niet alleen elementen, maar ook scheikundige verbindingen geven, in den gasvormigen staat, hun eigen spectrum.
 - V. Invloed der temperatuur op het spectrum.
 - VI. Oorzaken van het licht der vlammen.
 - VII. Gassen kunnen ook *onafgebrokene* spectra geven.
 - VIII. Spectrum van carbonium.
 - IX. Spectrum van stikstof.
 - X. Fluorescentie.
-

I. *Temperatuur der vlammen.* — De temperatuur eener vlam laat zich theoretisch bepalen uit de hoeveelheid warmte, bij de verbranding ontwikkeld, en de specifieke warmten der verbrandingsproducten. Deze berekende temperatuur kan aanmerkelijk van de werkelijke verschillen, 1°. wegens de geringe mate van zekerheid, waarmee de specifieke warmten van gassen bij zeer hooge temperaturen (bij temperaturen van eenige duizendtallen van graden) bekend zijn, en 2°. wegens de aanzienlijke oorzaken van warmteverlies door geleiding en straling. Doch aangezien men tot nog toe geen middel bezit, om de werkelijke temperatuur eener vlam met eenige juistheid te meten, moet men zich tevreden stellen met de berekende.

Deze berekening is voor eenige vlammen uitgevoerd door verschillende physici, onder andere door BUNSEN in zijn voortreffelijk werk: „*Gasometrische Methoden.*” Daarbij is evenwel óéne zaak over het hoofd gezien, namelijk dat de aangewende verbrandingswarmten van FAVRE en SILBERMANN, waar het H of H-bevattende gassen geldt, als zoodanig niet mogen worden gebruikt. Bij de proeven van FAVRE en SILBERMANN toch werd het hydrogenium verbrand tot *waterdamp*, maar aan het einde der proef opgevangen als *water*; hun resultaat is dus zooveel te groot als de latente warmte van den waterdamp bedraagt. Deze opmerking is het eerst gemaakt door HIRN ¹⁾ en kort daarop ook door DEBRAY ²⁾.

FAVRE en SILBELMANN vonden, dat bij verbranding van 1 gram H 34462 calorieën ontwikkeld worden; verbetert men dit getal voor de latente warmte van den

1) Cosmos par Moigno. 17, p. 619 (Note). — Nov. 1860.

2) Leçons de Chim. et de Phys. 1861, p. 63. — Mars 1861.

waterdamp, met inachtneming dat bij de proeven van FAVRE en SILBERMANN de condensatie tot water plaats had, zonder dat daarbij een uitwendige arbeid verrigt werd, dan vindt men voor 1 gram H: 29413 calorieën. Het is alzoo dit getal, en niet 34462, hetwelk bij de berekening der vlam-temperatuur moet worden aangevend.

Evenzoo moet ook de verbrandingswarmte van H-bevattende stoffen voor de latente warmte van den waterdamp gecorrigeerd worden.

Wij laten hier nu volgen eene opgaaft der temperaturen van eenige vlammen, met deze gecorrigeerde verbrandingswarmten berekend; het zijn alle vlammen, wier spectra wij in het vorige hoofdstuk hebben beschreven. De berekening is verrigt voor het branden in dampkringslucht, in zuurstof en in in stikstofoxydule; voor het laatste is in rekening gebragt de hoeveelheid warmte, bij de ontleding van NO in N en O vrijgemaakt, (volgens FAVRE en SILBERMANN¹⁾ $1090,5 \times \frac{3}{22} = 396,5$ cal. voor 1 gram NO). Er wordt verondersteld, dat H geheel verbrandt tot HO, C tot CO₂, S tot SO₂, en dat N zich geheel in vrijen staat afscheidt.

Vlam van	In lucht.	In zuurstof.	In stikstofoxydule.
H	2738°C.	6880°C.	4958°C.
CO	2996	7067	5181
C ₂ N ²⁾	3519	10557	6446
NH ₃ ³⁾	1838	4034	3465

1) Ann. Chim. et Phys. (3). 36, p. 14.

2) Volgens de door DULONG bepaalde verbrandingswarmte, 12270 cal. voor 1 liter C₂N. Ann. Chim. et Phys. (3). 8, p. 187. — Erdm. Journ. 16, p. 443.

3) De temperaturen der ammoniak- en zwavelwaterstof-vlam zijn op eene indirecte wijze berekend. FAVRE en SILBERMANN vonden op eene indirecte

Vlam van	In lucht.	In zuurstof.	In stikstofoxydule.
HS	640°C.	1983°C.	2283°C.
S (octaëdrisch)	1984	7147	4488
CS ₂	2414	9061	5157.

Wij behoeven hier naauwelijks bij te voegen, dat deze getallen alleen gelden voor het geval, dat de beide gassen, die met elkander verbranden, in de juiste verhouding te zamen zijn vermengd; is het een of het ander in overmaat, zoo is de temperatuur der vlam noodzakelijk lager. Dat omtrent deze temperaturen nog groote onzekerheid bestaat, hebben wij reeds vermeld: toch bezitten die getallen vergelijkenderwijs groote waarde. Men ziet er bijv. uit: 1°. dat de vlam in zuurstof altijd heeter is dan die in lucht, en meestal ook heeter dan die in stikstofoxydule; 2°. dat de vlam van CO heeter is dan die van H; 3°. dat de vlammen van HS en van NH₃ eene betrekkelijk lage temperatuur bezitten; 4°. dat de vlam van C₂N uitmunt door eene buitengewoon hooge temperatuur¹⁾; enz.

wijze, dat wanneer 1 gram H zich met N tot gasvormig NH₃ verbindt, er 7576 cal. vrijkomen (Ann. Chim. et Phys. (3). 37, p. 461). Hieruit laat zich gemakkelijk de verbrandingswarmte van NH₃ en daaruit de temperatuur der vlam berekenen; voor de verbrandingswarmte van 1 gram NH₃ vindt men: $[3 \times 29413 - 3 \times 7576] \times 1/17 = 3853,6$ cal. — De temperatuur der vlam in lucht is hypothetisch, omdat NH₃ in lucht niet blijft branden.

Op eene dergelijke wijze zijn de temperaturen der zwavelwaterstofvlam berekend. Volgens FAVRE en SILBERMANN geeft de verbinding van 1 gram H met vast S tot gasvormig HS 2741 cal. (l. c. p. 456). Hieruit vindt men voor de verbrandingswarmte van 1 gram HS: $[-17 \times 2741 + 16 \times 2220 + 1 \times 29413] \times 1/17 = 1084,5$ cal. — De temperatuur der vlam in stikstofoxydule is berekend in de veronderstelling, dat er alleen ontstaat N, HO en SO₂. Zooals wij op pag. 147 zagen, is dit in werkelijkheid niet het geval: er ontstaat ook SO₃.

1) Wanneer eenmaal het middel gevonden is om cyangas op eene goedkoopere wijze in het groot te bereiden, zal de vlam van dit gas in zuurstof

Waar wij in het vervolg spreken over de temperatuur eener vlam, worden de in de boven gegevene tabel vermelde getallen bedoeld.

II. *Spectra van vaste en druipend vloeibare, en van gasvormige lichamen.* — Tusschen vaste en druipend vloeibare, en gasvormige lichamen bestaat een zeer groot verschil, ten opzichte van het door hen uitgezondene licht. Alle vaste en druipend vloeibare lichamen worden bij eenē zekere temperatuur, bij eene temperatuur, die naar de proeven van DRAPER voor alle dezelfde is (525° C.), zelflichtend. Het spectrum van het uitgezondene licht verandert in intensiteit en in uitgebreidheid naar gelang van de temperatuur. Hoe hooger temperatuur, des te grooter intensiteit. Voordat het ligchaam *gloeit* zendt het donkere warmtestralen uit; bij eene zekere temperatuur vangt het gloeijen aan, d. i. er worden *lichtstralen* uitgezonden, en wel het eerst roode, bij eene iets hoogere temperatuur roode en oranje, bij eene weder iets hoogere temperatuur roode, oranje en gele, enz. Naarmate de temperatuur klimt komen er nieuwe, meer breekbare stralen bij, terwijl tevens alle in intensiteit toenemen; strekt het spectrum zich uit tot het einde van het violet, zoo zijn alle lichtstralen aanwezig, en het resulterende licht is wit: het ligchaam is witgloeiend. In dit opzigt verhouden *alle* vaste en druipend vloeibare lichamen zich op dezelfde wijze: zij geven steeds een *onafgebroken* spectrum, aanvangende bij het rood en zich meer of minder ver uitstreckende naar

zonder twijfel worden aangewend ter verkrijging van zeer hooge temperaturen, b.v. tot het smelten van thans nog onsmeltbare of moeilijk smeltbare lichamen. Men bedenke, dat hare temperatuur bijna 4000° hooger is dan die der knalgasvlam.

gelang van de temperatuur; *lichte of donkere strepen komen er nimmer in voor*¹⁾.

Geheel anders is het gesteld met gasvormige lichamen. Wanneer deze zelflichtend worden, is het uitgezonden licht niet alleen afhankelijk van de temperatuur, maar ook van de chemische natuur van het gas; in de meeste gevallen bestaat het spectrum van dat licht uit elkander afwisselende maxima en minima, die karakteristiek zijn voor de verschillende gasvormige lichamen. Ziedaar de grondstelling, waarop de geheele spectraal-analyse berust.

III. *Identiteit der spectra door electriciteit en door verhitting.* — Op twee wijzen kan men een gasvormig ligchaam zelflichtend maken: men kan het *in eene vlam* verhitten, of wel *door electriciteit*. Beide methoden zijn veelvuldig door verschillende natuuronderzoekers gevolgd, ter verkrijging van een spectrum van het uitgezondene licht. Men kan zich nu de vraag voorleggen, of de verschillende methoden ook noodzakelijk hetzelfde resultaat moeten opleveren; met andere woorden, of een ligchaam, waameer het door electriciteit lichtend

1) Deze waarheid, door DRAPER het eerst aan het licht gebracht, is door een groot aantal physici bevestigd gevonden; het is een feit, hetwelk na zijne ontdekking nimmer is betwijfeld geworden. Men kan zich van deze waarheid zeer gemakkelijk overtuigen, door een metaaldraad in eene kleurlooze gasvlam gloeiend te maken, en het spectrum daarvan te beschouwen; zijn de verschillende deelen van den draad niet even heet, zoo kan men tevens daarbij waarnemen, dat het heetste deel het meest uitgestrekte spectrum geeft. In deze waarheid ligt de reden van het verschijnsel, dat alle vlammen, waarin zich vaste deeltjes bevinden, sterk lichtten en een onafgebroken spectrum geven; in vele koolwaterstofvlammen (vlammen van vaste vetten, plantaardige oliën, petroleum. enz.) worden vaste kooldeeltjes afgescheiden, in de vlam van phosphorus vaste deeltjes phosphorzuur, enz.

wordt, alleen licht uitzendt ten gevolge der temperatuursverhooving, dan wel of de electriciteit zelve ook licht kan voortbrengen. — Wij zullen bij deze vraag niet lang stilstaan, maar merken slechts op, dat, zoo het laatste het geval ware, 1°. in alle electriche spectra een gemeenschappelijk iets zou moeten voorkomen, hetgeen niet het geval is. 2°. PLÜCKER¹⁾ is, bij zijne uitvoerige onderzoekingen over de electriche spectra in Geisslersche buizen, tot het resultaat gekomen, dat een volkomen vacuum de electriciteit niet kan geleiden, maar dat daartoe stofdeeltjes noodig zijn, welke verwarmd worden naar gelang van den weerstand, dien zij aan de electriciteit aanbieden. 3°. Bij verschillende stoffen is het aangetoond, dat het spectrum volkomen hetzelfde is, hetzij men het ligchaam in eene vlam verhit, hetzij men het door electriciteit lichtend make; dit is onder anderen het geval met de reeds lang bekende alkaliën en alkalische aarden (zie de onderzoekingen van VAN DER WILLIGEN, pag. 19 en 28, en van KIRCHHOFF en BUNSEN, pag. 30); voor het natrium is het ook door PLÜCKER²⁾ aangetoond, en voor het carbonium door VAN DER WILLIGEN (zie pag. 13). Onlangs heeft PLÜCKER het ook voor het hydrogenium bewezen, op de volgende wijze³⁾. Hij liet hydrogenium en oxygenium te zamen verbranden in eene van de lucht afgeslotene ruimte, doch voerde hydrogenium in overmaat aan, zoodat het overvloedige H, zonder electriciteit, tot eene zeer hooge temperatuur werd gebragt; de vlam was nu aan den top rood gekleurd, en in het spectrum van

1) Pogg. Ann. 105, p. 69, en elders.

2) Pogg. Ann. 107, p. 526.

3) Pogg. Ann. 116, p. 48.

die vlam zag PLÜCKER twee strepen ($H\alpha$ en $H\beta$), juist dezelfde als die, welke H in eene Geisslersche buis geeft.

Door dit alles mogen wij het voor bewezen houden, dat de electriciteit zelve geen licht uitzendt, dat zij alleen stofdeeltjes sterk verhit en ze *door die verhitting* zelflichtend maakt. Wij besluiten er uit, dat electricische spectra direct mogen vergeleken worden met spectra, op andere wijzen verkregen, dat zij daarmede identisch moeten zijn (verg. hieronder pag. 175).

IV. *Spectra van zamengestelde gassen.* — Niet alleen elementen, maar ook scheikundige verbindingen (althans die van de eerste orde) geven, in den gasvormigen staat, hun eigen spectrum. Deze wet werd het eerst uitgesproken door PLÜCKER, toen hij in het electricische spectrum van PhCl_3 helle strepen waarnam, welke noch aan Ph, noch aan Cl toebehoorden. A. MITSCHERLICH leverde er nieuwe bijdragen toe, toen hij langs een geheel anderen weg (zie pag. 46) aantoonde, dat de chlorenchloren van eenige metalen andere spectra geven dan de metalen zelve, en dat zoo ook joodkoper een ander spectrum geeft dan chloorkoper of koper, enz. Ook de proeven van MORREN (pag. 45), van GLADSTONE, (pag. 47) en van DIACON (pag. 48) leveren bewijzen op voor het gezegde.

Ook uit onze proeven laten zich bewijzen voor de genoemde wet aanvoren. Volgens pag. 82 geeft de vlam van H en O een spectrum, waarin *geen* strepen voorkomen; wanneer daarentegen H in overmaat is, en zich niet met O kan verbinden (zie de proef van PLÜCKER pag. 171), ziet men de strepen van H; in geen van beide gevallen ziet men de strepen van O. Het laat zich niet anders verklaren, dan door aan te nemen, dat het sterk

verhitte HO, hetwelk in die vlam voorkomt, een ander spectrum geeft en dus andere lichttrillingen uitzendt, dan H en O ieder afzonderlijk.

Zoo ook ziet men in de vlam van H in Cl (zie pag. 88) niets van de strepen van H, noch van die van Cl; het is omdat HCl andere lichttrillingen uitzendt dan H en Cl.

In de vlammen van S, van HS, van CS₂, zagen wij niets van de strepen, die SEGUIN (zie pag. 45) in het spectrum van zwaveldamp waarnam. Het is, omdat in de genoemde vlammen geen sterk verhitte zwaveldamp, maar andere verbindingen voorkomen.

In het algemeen kan men zeggen, dat men in eene vlam, waarin H of S verbrandt, nimmer de strepen van een dier beide elementen te wachten heeft, omdat zij zich in den regel zeer spoedig met O verbinden, en er dan geen vrij H of geen vrij S meer in de vlam bestaat.

Op het carbonium komen wij zoo aanstonds terug.

Wij willen hier nog herinneren aan de proeven van MILLER over absorptie van licht in zamengestelde gassen (zie pag. 7). Volgens de wet van KIRCHHOFF absorbeert een gas dezelfde lichtstralen die het, zoo het zelflichtend wordt, uitzendt; zoodat men ook door absorptie het spectrum van een gas kan leeren kennen. Volgens de proeven van MILLER nu geeft NO₂ andere absorptiestrepen dan N en O, HJ andere dan H en J, ClO₂ andere dan Cl en O, enz. Derhalve, wanneer men de wet van KIRCHHOFF voor bewezen aanneemt, dan zijn de proeven van MILLER eene bevestiging van de besprokene wet, dat niet alleen elementen, maar ook scheikundige verbindingen haar eigen spectrum bezitten.

Schijnbaar met deze wet in strijd zijn de op pag. 15 vermelde proeven van PLÜCKER. Deze zag in het spec-

trum van het licht eener Geisslersche buis, welke met HCl gevuld was, de strepen van H en die van Cl, en evenzoo bij andere zamengestelde gassen (NH_3 , HO, NO, NO_2 , NO_3) de strepen der componentia. Doch deze tegenstrijdigheid is slechts schijnbaar. Van sommige dezer gassen (NH_3 , NO, NO_3) is het reeds lang bekend, dat zij door hitte ontleed worden; van andere (HO, enz.) is deze ontleding in den laatsten tijd door DEVILLE ¹⁾ en anderen bewezen, en waar de ontleding door eene hooge temperatuur nog niet regtstreeks is aangetoond, mag men die uit analogie aannemen. Waar alzoo ontleding plaats heeft, ziet men de spectra der componentia; waar geen ontleding bestaat, ziet men het spectrum van het compositum.

Wij eindigen deze opmerking met de woorden van PLÜCKER, die hij in Mei 1862 schreef ²⁾: „Und hiernach „erscheint es mir vollständig gerechtfertigt, den allge- „meinen Satz aufzustellen, dass jedes Gas, jeder Dampf „bei hinlänglich starker Erhitzung, vorausgesetzt, dass die- „selben in Folge der Erhitzung nicht chemisch zersetzt „werden, mit eigenthümlichen Lichte, das bereits durch „meine elektrischen Spectral-Beobachtungen vom Jahre 1859 „für eine Reihe von gasförmigen Substanzen analysirt wor- „den is, glüht, und, in Gemässheit dieser Analyse, im „Allgemeinen aus farbigem Lichte von mehrfacher aber ab- „soluter Brechbarkeit zusammengesetzt ist.”

V. *Invloed der temperatuur.* — Het spectrum van een gas kan verschillend zijn naar gelang van de temperatuur: bij eene hoogere temperatuur neemt de intensiteit

1) Compt. rend. 56, p. 195, p. 322, en elders.

2) Pogg. Ann. 116, p. 49.

van alle strepen, maar geenszins van alle in gelijke mate, toe, en daarenboven kunnen er nieuwe strepen optreden. Wij herinneren hier slechts aan de proeven van TYNDALL en FRANKLAND (pag. 41), van CROOKES (pag. 43), van WOLF en DIACON (pag. 44), en verwijzen verder naar het op pag. 42 gezegde.

Op pag. 172 merkten wij op, dat het electriche spectrum van een gas identisch moet zijn met het spectrum, door verhitte in eene vlam verkregen. Thans hebben wij dit zoo te verstaan, dat de temperatuur in beide gevallen dezelfde zij. Is dit niet het geval, dan kan het electriche spectrum, doorgaans bij eene veel hoogere temperatuur ontstaan, ten gevolge van dit verschil in temperatuur, ook in voorkomen verschillen van het andere.

VI. *Oorzaken van het licht der vlammen.* — Wanneer twee gassen, onder vorming eener vlam, zich scheikundig met elkander verbinden, ontstaat er licht. Er zijn nu verschillende oorzaken denkbaar, waardoor dat licht kan ontstaan. Vangen wij aan met een voorbeeld.

De vlam van H in Cl zendt een groen licht uit, hetwelk (zie pag. 89) een onafgebroken spectrum zonder strepen vormt. Dat licht kan uitgezonden worden: *a* door het sterk verhitte hydrogenium; *b* door het sterk verhitte chloor; *c* door het sterk verhitte zoutzuur; *d* door een sterk verhit ligchaam, hetwelk tijdelijk, als tusschenproduct, in de vlam bestaat; of *e* het licht kan het onmiddellijk gevolg zijn der scheikundige werking. Gaan wij ieder dezer vijf gevallen (de eenige, die men zich hier denken kan) kortelijk na.

a bestaat niet, want sterk verhit hydrogenium geeft volgens PLÜCKER (zie pag. 16) een spectrum, uit drie

scherp begrensde strepen bestaande; *b* bestaat evenmin, omdat sterk verhit chloor volgens PLÜCKER mede een spectrum geeft, waarin karakteristieke strepen voorkomen; *d* is zeer onwaarschijnlijk: de eenvoudigste wijze, waarop H en Cl zich met elkander vereenigen kunnen, is in gelijke volumina, d. i. tot HCl, en het laat zich dus niet denken, dat er als overgangsvorm eene andere, meer zamengestelde verbinding van H en Cl in de vlam zou bestaan. Er blijven alzoo over *c* en *e*. Om zoo mogelijk tusschen deze beide gevallen te beslissen, hebben wij de proef in het werk gesteld, die op pag. 160 is vermeld. Zij was de volgende.

Er werd verbrand een mengsel van H en HCl in lucht en in zuurstof, d. i. met andere woorden: HCl werd gevoerd in eene vlam van H in zuurstof. Zoo *c* waar is, moet men hier hetzelfde licht zien als bij de verbranding van H in Cl: men heeft HCl, dat eenvoudig sterk verhit wordt. Zoo daarentegen *e* waar is, zal men niets moeten zien dan het licht, dat aan de vlam van H en O toekomt: H en Cl zijn reeds verbonden, en die scheikundige werking kan dus geen licht meer doen ontstaan.

Wat leerde nu de proef? — Het eerste; er werd hetzelfde licht met hetzelfde spectrum gezien als bij de verbranding van H in Cl.

Hierdoor is bewezen, dat, althans bij deze vlam, het licht *niet* is het onmiddellijk gevolg van scheikundige werking, maar het gevolg van het sterk verhitte verbrandingsproduct.

Zoo even spraken wij over den invloed der temperatuur; gaan wij na, welke die hier kan geweest zijn. Bij de vermelde proef werd de verhouding tusschen H en HCl afgewisseld; nemen wij gelijke volumina van

ieder, en laten wij dat mengsel branden in O, zoo geeft de berekening voor de temperatuur dier vlam 3850° ; de temperatuur der vlam van H in Cl is 3532° . Bij de proef van pag. 160 was dus het HCl minstens even sterk verhit, als zulks in de vlam van H in Cl het geval is.

Met gelijk doel als de laatstbesprokene proef zijn ook de beide pag. 161—164 vermelde proeven in het werk gesteld: de verbranding van een mengsel van H en CO_2 en van een mengsel van H en SO_2 , beide in lucht of zuurstof.

In het eerste geval (H en CO_2) werd eene blaauwe vlam verkregen, wier licht een onafgesproken spectrum gaf, hetwelk niet is dat van H, noch dat van C, noch dat van O, en ook niet dat van gloeiend HO. Maar er blijven hier nog twee gevallen over (verg. pag. 162), namelijk: 1°. H en CO_2 vormen eerst HO en CO; CO verbindt zich nu met van buiten toegetreden zuurstof tot CO_2 , en *door deze chemische werking ontstaat het blaauwe licht*; of 2°. H verbrandt door van buiten toegetreden zuurstof dadelijk tot HO, en het aanwezige CO_2 wordt in die vlam verhit, *zoodat het zelflichtend wordt en nu blaauw licht uitzendt*.

Gelijk wij pag. 162 reeds opmerkten, kunnen onze proeyen hier niets beslissen. Uit analogie met het vorige, dat sterk verhit HCl zelflichtend is en in de vlam van H in Cl geen licht door scheikundige werking ontstaat, zouden wij geneigd zijn te besluiten, dat het ook hier alleen het sterk verhitte CO_2 is, hetwelk de oorzaak is van het licht, en *niet* scheikundige werking.

Gehoel hiermede in overeenkomst is de proef omtrent de vlam van H, vermengd met SO_2 (pag. 163). De proef kan ook hier niets beslissen; maar zij laat zich gereedelijk verklaren, wanneer men aanneemt, dat er

geen licht ontstaat als onmiddellijk gevolg van scheikundige werking, dat al het licht, hetwelk wordt waargenomen, ontstaat ten gevolge van het aanwezen van sterk verhitte gassen, en dus in dit geval voornamelijk van het sterk verhitte SO_2 .

Naar deze hypothese geeft alzoo sterk verhit SO_2 een spectrum, zoo als pag. 142 beschreven is; in de vlammen van S en van HS heeft men sterk verhit SO_2 en ziet dan in het spectrum oock hetzelfde licht. In de vlam van CS_2 (pag. 148) heeft men sterk verhit SO_2 , benevens sterk verhit CO_2 , en in het spectrum neemt men het licht van beide waar. — In de vlam van CO is het dan alleen het sterk verhitte CO_2 , hetwelk oorzaak is van het blaauwe licht der vlam; en in de vlam van H met zuurstof is het het sterk verhitte HO, dat het flaauwe licht uitzendt, aan die vlam eigen.

Vlammen van koolwaterstof-verbindingen zijn steeds omgeven met een zeer weinig lichtend omhulsel; dit omhulsel bestaat bij alle voor een groot deel uit koolzuur en waterdamp. Wel nu, het zijn het gloeiende koolzuur en de gloeiende waterdamp, welke dat licht uitzenden.

De zoogenoemde niet-lichtende Bunsensche gasvlam is niet kleurloos; het bovenste en buitenste deel is wel *zwak* lichtend, maar toch zeer duidelijk blaauw gekleurd. Men heeft daar weder hetzelfde licht, dat sterk verhit CO_2 en sterk verhit HO geven.

VII. *Onafgebrokene spectra van gassen.* — Wanneer men naar het voorgaande aanneemt, dat in de vlam van H in O het licht alleen wordt uitgezonden door gloeiend HO, in de vlam van H in Cl alleen door gloeiend HCl, in de vlam van CO in O alleen door gloeiend CO_2 , en

in de vlam van S in O alleen door gloeiend SO_2 , dan kan men daaruit nog afleiden: *gassen, door verhitting zelflichtend geworden, kunnen ook onafgebrokene spectra geven*; want dit is het geval met elk der vier genoemde vlammen. Wij kennen alzoo minstens vier gassen, waarop het gezegde toepasselijk is: HO, HCl, CO_2 en SO_2 . De beschrijving dezer spectra zie men in Hoofdstuk II.

VIII. *Carbonium*. — Nog een enkel woord over het carbonium. Wij hebben vroeger gezien, dat de vlammen van alle koolwaterstof-verbindingen een gemeenschappelijk spectrum geven; VAN DER WILLIGEN heeft aangetoond (pag. 13), dat dit spectrum hetzelfde is als dat eener electrische vonk, die tusschen electroden van carbonium overspringt¹⁾. Men heeft dus recht, dit spectrum te houden voor het spectrum van carbonium. Merken wij op, dat dit spectrum alleen geleverd wordt door het licht van het onderste deel der vlam, alzoo door dat deel, waarin de ontleding der vlugtige koolwaterstof-verbindingen plaats heeft. Men kan zich hiervan gemakkelijk rekenschap geven op de volgende wijze: C_2H_2 wordt als gas ontleed, C wordt afgescheiden, en die afgescheiden carbonium-atomen bevinden zich eenigen tijd vrij in de vlam: zij bevinden zich dan in zoodanige trillende beweging, dat het uitgezonden licht het vermelde spectrum vormt. In welken aggregatie-toestand die vrije atomen zich op het oogenblik hunner afscheiding bevinden, laat zich niet bepalen: *vaste deeltjes* zijn het niet, en evenmin *druipend vloeibare*; welligt zijn zij *gasvormig*, welligt bevinden zij zich in een toestand, die

1) Verslag, en Meded. d. Kon. Akad. v. Wetensch. VII. p. 267. — Pogg. Ann. 107, p. 473.

tot geen der drie bekende aggregatie-toestanden is terug te brengen. In dien toestand blijven zij evenwel niet lang: zij verbinden zich òf met zuurstof tot kooloxyde of koolzuur, òf, wanneer zij niet terstond verbranden, agglomereren zij zich en vormen nu kleine *vaste* kooldeeltjes, die eenigen tijd in de vlam gloeiend blijven en dan oorzaak zijn van het sterk lichten der vlam; zij geven dan, gelijk alle vaste ligchamen (verg. pag. 169), een onafgebroken spectrum, waaraan te minder aan de violette zijde ontbreekt, naarmate de temperatuur hooger is.

Deze voorstelling, dat het eigentlijke carbonium-spectrum alleen dan te voorschijn treedt, wanneer de carbonium-atomen zich in een vrijen, onverbonden toestand bevinden, wint aan waarschijnlijkheid, wanneer men opmerkt, dat de carbonium-strepen niet worden aangetroffen in het spectrum der vlam van kooloxyde (zie pag. 93), eene vlam, waarin zich ook geen vrije carbonium-atomen kunnen bevinden.

Opmerkelijk is het, dat men in het spectrum der vlam van CS_2 niets ziet van de carbonium-strepen, maar alleen het licht van gloeiend CO_2 en van gloeiend SO_2 ; in deze vlam komen derhalve geen vrije carbonium-atomen voor. Op de volgende wijze zou men zich eene voorstelling kunnen maken van de verbranding van CS_2 : eerst worden de beide aequivalenten S vervangen door 2O, zoodat CS_2 door substitutie overgaat in CO_2 , en eerst daarna verbrandt de vrijgemaakte zwavel. Van den vrijen zwaveldamp behoeft men het spectrum niet te zien; men ziet het ook niet wanneer zwavel alleen verbrandt.

In de vlam van C_2N verkeeren de carbonium-atomen eenigen tijd in vrijen staat: in het spectrum dier vlam komen de carbonium-strepen voor, zoo als wij vroeger reeds opmerkten (verg. Plaat II. Fig. 2 en 3).

IX. *Stikstof*. — Nu nog een enkel woord over de stikstof. Wij hebben de spectra der vlammen van twee stikstofhoudende gassen nagegaan, cyan (C_2N) en ammoniak (NH_3). Op pag. 138 hebben wij reeds opgemerkt, dat er tusschen die beide spectra overeenkomst en groot verschil bestaat. Zij zijn beide zeer zamengesteld. Zoo wij, naar het voorgaande, aannemen, dat scheikundige werking op zich zelve geen licht doet ontstaan, maar dat het licht eener vlam geheel bepaald wordt door de gloeiende gassen en andere deeltjes, welke in die vlam voorkomen, dan hebben wij in het spectrum der cyan- en der ammoniak-vlam te wachten het licht afkomstig van alle gassen, in die vlam aanwezig. C_2N geeft als verbrandingsproducten CO_2 en N ; NH_3 geeft N en HO ; — maar in beide gevallen is het mogelijk, dat de scheikundige werkingen, die in de vlam plaats hebben, niet zoo eenvoudig zijn: er kunnen tusschenproducten gevormd worden, welke tijdelijk in de vlam bestaan, dus tijdelijk gloeijen en daarbij ieder hun eigenaardig licht uitzenden. In het spectrum der vlam moet men dan de spectra van ieder dier tusschenproducten, met die der eindproducten, terugvinden. Welke die tusschenproducten zijn, en of zij bestaan, is ten eenenmale onbekend: zoo men eenmaal de spectra van andere gassen meer leert kennen, zal men die in het spectrum der vlam kunnen terugvinden, en op die wijze zal men eenige kennis kunnen verkrijgen omtrent de chemische werkingen, welke in de vlam plaats hebben. Een voorbeeld hiervan hebben wij reeds bij de verbranding van CS_2 (zie pag. 180) gezien.

De vlammen van cyan en ammoniak geven, voor zoo verre het N betreft, zonder twijfel niet dezelfde tusschenproducten; als eindproduct hebben zij alleen de

stikstof gemeen. Er is hier derhalve reden genoeg tot verscheidenheid, maar tevens ook reden tot eenige overeenkomst. In beide spectra heeft men het licht van gloeiende stikstof; maar wij merken hier op, dat de temperatuur der cyanvlam (zie pag. 167) veel hooger is dan die der ammoniakvlam, en dit verschil in temperatuur kan verschil geven in het spectrum der stikstof. Daarenboven bevindt de stikstof, die in cyan met carbonium verbonden is, zich zonder twijfel in een anderen toestand dan de stikstof, die in ammoniak met hydrogenum verbonden is; en de mogelijkheid bestaat, dat dit verschil in toestand ook na de ontleding blijft bestaan, en dat stikstof, in verschillende toestanden, verschillende spectra geeft.

Wat de ammoniakvlam aangaat, wij merken nog op, dat het spectrum daarvan veel overeenkomst vertoont met het electrische stikstof-spectrum in eene Geisslersche buis; omtrent dit laatste hebben wij evenwel met ons instrument geen metingen verrigt¹⁾. Geheel afwijkend hiervan vertoont zich het spectrum der cyanvlam, vooral in het blaauwe en violette deel.

Behalve in cyan en ammoniak hebben wij bij de vroeger beschrevene vlammen de stikstof nog in drie andere toestanden aangetroffen, namelijk in stikstofoxydule, in stikstofoxyde en in dampkringslucht. Bij het branden van een gas in dampkringslucht bevindt er zich steeds sterk verhitte stikstof in de vlam; maar nimmer ziet men daarbij iets van het stikstofspectrum, zoo als het door PLÜCKER beschreven is, althans bij alle door ons onderzochte vlammen. Waarschijnlijk is de lagere tem-

1) Het electrische stikstof-spectrum is door PLÜCKER uitvoerig beschreven in Pogg. Ann. 107, p. 519.

peratuur, die de vlammen bij het branden in lucht bezitten, hiervan de oorzaak; waarschijnlijk is de temperatuur daarbij niet hoog genoeg, om de stikstof zelflichtend te maken.

Anders is het bij de verbrandingen in stikstofoxydule. Kleurlooze vlammen, zoo als die van H, worden er geelgroen door gekleurd, andere worden met een nieuw geelgroen omhulsel omgeven (CO, NH_3 , H₂S, enz.), waarvan het spectrum gelijk is aan dat van de vlam van H in NO; dit spectrum is onafgebroken, zich uitstrekende van rood tot blaauw, terwijl het groen van alle kleuren de helste is. Van waar dit geelgroene licht? Van sterk verhit NO kan het niet zijn, want NO wordt daartoe te gemakkelijk ontleed. Is het van de afgescheidene stikstof? is het van een tusschenproduct? Het eerste is wel het waarschijnlijkst; want men ziet hetzelfde geelgroene omhulsel bij de vlam van cyan, in lucht of zuurstof brandende (verg. pag. 125). Opmerkelijk is het evenwel, dat de stikstof of de stikstofverbinding hier geheel ander licht uitzendt dan in de vlam van ammoniak of in eene met stikstof gevulde Geisslersche buis.

In stikstofoxyde hebben wij slechts twee lichamen verbrand, H en CS_2 ; zoo als wij vroeger zagen is het daarbij uitgezonden licht volkomen gelijk aan dat bij de verbranding in stikstofoxydule.

Voortgezette waarnemingen kunnen op dit gebied der stikstof, zoo ten opzichte der cyan- en ammoniakvlam, als van andere stikstof-verbindingen, nog zeer veel aan het licht brengen.

X. *Fluorescentie*. — Vatten wij het resultaat onzer proeven over fluorescentie nog eenmaal zamen.

1. Eene oplossing van sulphas chinini fluoresceert bij het licht der vlammen van:

kooloxyde;

cyan;

zwavel en alle zwavelverbindingen.

2. Zij fluoresceert *niet* bij het licht der vlammen van:

hydrogenium;

koolwaterstoffen;

ammoniak.

3. Waar geen fluorescentie bestaat bij de vlam in lucht of in zuurstof, bestaat die ook nimmer bij de vlam in stikstofoxydule.

4. Waar fluorescentie bestaat is die altijd sterker bij de vlam in zuurstof dan in lucht; bij de vlam in stikstofoxydule staat zij meestal daar tusschen in. Zonder twijfel hangt dit zamen met het verschil in temperatuur: meestal is de vlam in zuurstof de heetste, die in lucht de minst heete (verg. pag. 167).

Verder volgt nog uit onze proeven:

5. HO zendt bij eene temperatuur van 6880° geen fluorescentie-opwekkende stralen uit, en evenmin bij lagere temperaturen. (Zie vlam van H in lucht en in O, en vlam van NH_3 in O).

6. HCl doet het niet bij eene temperatuur van 3500° , en evenmin bij lagere temperaturen. (Zie vlam van H in Cl).

Uitgaande van de hypothese, dat de ethertrillingen, welke eene vlam uitzendt, alle door de in de vlam aanwezige, sterk verhitte gassen en vaste deeltjes worden uitgezonden, kan men voorts uit het voorgaande nog het volgende afleiden.

7. CO_2 zendt reeds bij eene temperatuur van 3000° , fluorescentie-opwekkende stralen uit, en sterker naar mate de temperatuur hooger is. (Zie vlam van CO).

8. SO_2 doet het reeds bij 2000° (zie vlam van S in lucht), en sterker naarmate de temperatuur hooger is.

Wat CO_2 aangaat, men heeft dit gas, behalve in de vlam van CO, ook in die van koolwaterstoffen, van C_2N en van CS_2 . Bij de eerste (vlammen van koolwaterstoffen) is de temperatuur waarschijnlijk niet hoog genoeg om CO_2 die fluorescentie-opwekkende stralen te doen uitzenden; althans bij de vlam van gewoon lichtgas konden wij geen fluorescentie bij sulphas chinini bespeuren. In de vlam van C_2N heeft men CO_2 bij eene buitengewoon hooge temperatuur, (bij de vlam in zuurstof tot 10500°); de fluorescentie is hier zeer sterk.

Ook bij de vlam van CS_2 is de fluorescentie zeer sterk, ofschoon de temperatuur iets lager is dan bij de vlam van C_2N ; men hoeft hier niet alleen CO_2 , maar ook SO_2 , welke beide sulphas chinini doen fluoresceren.

9. Omtrent de stikstof laat zich het volgende aangeven. De vlam van H in lucht geeft geen fluorescentie: dus geeft N die ook niet bij 2700° . De vlam van NH_3 in zuurstof geeft geen fluorescentie: dus geeft N die ook niet bij 4000° . De vlam van H in NO geeft geen fluorescentie: dus geeft N die ook niet bij 4950° . Bij nog hoogere temperatuur kan de stikstof wèl fluorescentie-opwekkende stralen uitzenden; het is bekend, dat de stikstof, in eene Geisslersche buis door electriciteit lichtend gemaakt, zeer sterk fluorescentie opwekt. Stikstof bij *zeer* hooge temperatuur (10500°) heeft men nog in de vlam van C_2N in zuurstof; zij werkt hier wellicht mede met het CO_2 om de sterke fluorescentie voort te brengen, welke deze vlam bij sulphas chinini opwekt.

HOOFDSTUK IV.

SPECTRAAL-ANALYTISCH ONDERZOEK VAN EENIGE NEDERLANDSCHE WATEREN.



Wij hebben de methode van KIRCHHOFF en BUNSEN toegepast op het onderzoek van eenige in Nederland voorkomende wateren. Het resultaat van dat onderzoek is, wij willen dit hier voorop zetten, dat *al* de onderzochte wateren lithia en strontiaan bevatten, doch geen van alle baryt. Bij den aanvang bemerkten wij reeds spoedig, dat dergelijke onderzoekingen, zullen zij eenige waarde bezitten, niet zoo eenvoudig zijn als men oogenschijnlijk zou verwachten. Immers, het bleek ons, dat sommige stoffen, welke tot voor een tweetal jaren onder de zeldzaam voorkomende gerekend werden, niet alleen (dit was reeds vóór ons door anderen, in de eerste plaats door KIRCHHOFF en BUNSEN aangetoond) zeer algemeen in de natuur verbreid zijn, maar dat haar voorkomen zelfs zoo algemeen is, dat men ze aantreft in eene menigte voorwerpen, die dagelijks in een chemisch laboratorium gebruikt worden; en dit laatste geldt voornamelijk van de lithia. Bij een dergelijk onderzoek is het derhalve een noodzakelijk vereischte, al de reagen-

tia en alle voorwerpen, waarmee de te onderzoeken stoffen in aanraking komen, vooraf aan zulk een onderzoek te onderwerpen, ten einde zich te overtuigen, dat men reagentia, enz. gebruikt, welke volkomen vrij zijn van de lichamen, die men op spectraal-analytischen weg wil aantoonen of zoekt. Het volgende zal de noodzakelijkheid van zulk een voorloopig onderzoek nog duidelijker in het licht stellen.

Verdampt men 50—100 c. c. m. gedestilleerd water, hetwelk in een glazen vat is opgevangen, in eene platinaschaal, en onderzoekt men het bijna onzichtbare residu in den spectraal-toestel, zoo vindt men daarin altijd potasch en soda en meestal ook kalk, waarschijnlijk ten gevolge eener geringe aantasting van het glas door het water. Evenzoo vonden wij potasch en soda met of zonder kalk in bijna alle onderzochte reagentia; wij vonden deze drie lichamen in gewoon zuiver zoutzuur, in gewone zuivere ammonia liquida, in *gesublimeerden* carbonas ammoniae; wij vonden potasch en soda in *gedestilleerd* zwavelzuur, enz. Natuurlijk zijn de hoeveelheden hier uiterst gering; daarenboven is het van de drie genoemde stoffen, potasch, soda en kalk, reeds lang bekend, dat zij zeer algemeen verbreid zijn, zoodat het geval zich slechts zelden voordoet, dat men, bij onderzoek van het een of ander natuurproduct, naar een dezer lichamen zoekt. In den regel zullen dus deze reagentia, in gewonen zin zuiver, wanneer zij geen andere verontreinigingen bevatten dan potasch, soda en kalk, zich zeer goed bij spectraal-analytische onderzoekingen laten gebruiken. Maar, zeer dikwijls bevatten zij ook lithia, en waar dit het geval is, zijn zij natuurlijk niet aanwendbaar tot het zoeken naar lithia. De volgende voorbeelden mogen hiervan ten bewijze strek-

ken: wij vonden eenmaal, behalve potasch en soda, ook lithia in *gedestilleerd* zwavelzuur, wij vonden eenmaal lithia in *gesublimeerden* carbonas ammoniae, eenmaal in ammonia liquida en eindelijk herhaalde malen in filtreerpapier. Onder zeven verschillende monsters filtreerpapier, zoodanig als gewoonlijk tot scheikundig gebruik wordt aangewend, waren er slechts twee, in wier asch geen lithia kon worden aangetoond; de overige vijf waren alle lithia-houdend ¹⁾.

Het blijkt hieruit, dat, zoo men zich niet vooraf overtuigd heeft dat de gebruikte reagentia vrij zijn van lithia, en men dan bij het onderzoek van eenig ligchaam lithia vindt, men geenszins geregtigd is tot het besluit, dat lithia in het onderzochte ligchaam aanwezig is.

De volgende onderzoekingen nu zijn verrigt met reagentia, waarin lithia, strontiaan en baryt *afwezig* waren. De reagentia, die wij gebruikten, zijn de volgende: gedestilleerd water, zoutzuur, oplossingen van ammoniak en carbonas ammoniac, alcohol en gedestilleerd zwavelzuur. De wijze, waarop wij die reagentia onderzochten, is deze: Van het zoutzuur werden 50 c. c. m. in eene goed gereinigde platinaschaal ingedampt tot het volumen van één droppel, en die droppel in het oor

1) Deze monsters filtreerpapier waren alle wit van kleur. Het gewigt van 1 □ palm luchtdroog papier, benevens het aschgehalte, was het volgende:

		Gewigt van 1	Asch van 1
		□ palm.	□ palm.
Zweedsch,	Li-vrij	0,595 gr.	0,0010 gr.
„	Li-houdend.	0,378 „	0,0015 „
„	Li-houdend.	0,460 „	0,0020 „
Gewoon wit,	Li-houdend.	0,608 „	0,0024 „
„	„ Li-houdend.	0,644 „	0,0024 „
„	„ Li-vrij	0,800 „	0,0036 „
„	„ Li-houdend.	0,635 „	0,0061 „

van een platinadraad overgebracht. Water, alcohol, zwavelzuur en ammoniak-oplossing werden even zoo tot eene hoeveelheid van ongeveer 50 (bij het water van 100) c. c. m. in eene platinaschaal verdampt, het residu met één droppel zoutzuur bevochtigd en vervolgens onderzocht. Van den carbonas ammoniae werd een stuk in vasten staat, tot een gewigt van 15—20 gram, in eene platinaschaal verdampt, het residu met één droppel zoutzuur bevochtigd en daarop onderzocht: de lithia-, strontiaan- en baryt-vrije carbonas ammoniae werd dan opgelost in lithia-, strontiaan- en baryt-vrij water. — Van de genoemde reagentia werd water in de grootste hoeveelheid gebruikt: bij elke nieuw gevulde flesch werd de beproeving op dezelfde wijze herhaald.

Wij laten hier nu eene opgaaf volgen van de stoffen, die op deze wijze in de door ons gebruikte reagentia werden gevonden, met bijvoeging van eene schatting der betrekkelijke hoeveelheden, welke schatting werd opge maakt naar de meerdere of mindere intensiteit der respectieve strepen. Wij onderscheiden drie graden, waarvan wij de beide uiterste door *veel* en *weinig* aanduiden: de middelste is onbenoemd. *Veel* beteekent hier nog altijd eene onweegbare hoeveelheid.

Gedestilleerd water:	Na (veel),	K (veel),	Ca (weinig).
Alkohol 1):		Niets.	
Gedestilleerd zwavelzuur:	Na (weinig),	K (weinig),	
Zoutzuur:	Na,	K,	Ca (weinig).
Ammonia liquida:	Na,	K (veel),	Ca.
Carbonas ammoniae:	Na,	K (veel),	Ca (veel).

Toen het onderzoek der hieronder te vermelden stoffen geëindigd was, werden de gebruikte reagentia op nieuw

1) Deze alcohol was vroeger gebruikt tot oplossing van vetzuren en daarna gedestilleerd. — Spec. gew. = 0.825 bij 12° C.

op dezelfde wijze onderzocht; daarbij werden dezelfde en geen andere inmengselen gevonden. Wij achtten dit tweede onderzoek der reagentia noodzakelijk, om zeker te zijn, dat zij tijdens het gebruik, b. v. bij het openen der flesschen, niet met lithia, strontiaan of baryt waren verontreinigd.

Ten einde het filtreerpapier te onderzoeken namen wij eenige vellen, sneden daaruit op verschillende plaatsen eenige stukjes, gezamentlijk ter grootte van 200—400 □ c. m., verbrandden die in eene goed gereinigde platinakroes en bevochtigden de asch met zoutzuur. Het papier, waarbij de uitgesnedene stukken geen lithia, strontiaan of baryt bevatten, werd geoordeeld geheel en al vrij daarvan te zijn. — Het gebruikte papier bevatte Na, K en Ca (alle veel).

Nog enkele opmerkingen omtrent de wijze waarop wij ons gereedschap onderzochten en reinigden. Zooveel mogelijk werd platina gebruikt: platina-schalen of platina-kroesen. Deze werden telkens wanneer zij gebruikt waren uitgeschuurd met zand, uitgespoeld met regenwater, gekookt met sterk zoutzuur, uitgespoeld met regenwater, gekookt met zeer verdund zoutzuur, weder zeer lang uitgespoeld met regenwater en ten laatste tweemaal omgespoeld met het lithia-, strontiaan- en baryt-vrije gedestilleerde water.

De verdamping der wateren geschiedde niet in platina, maar in porceleinen schalen. Wij verkozen die laatste om tijd te winnen, daar ons niet zulke groote platina-schalen ten dienste stonden; snelle verdamping van water, hetwelk onderzocht zal worden, levert het voordeel op, dat de kans op eene fout, die door het neêrvallen van in den dampkring zwevende deeltjes mogt kunnen veroorzaakt worden, zoo klein mogelijk wordt

gemaakt, Er werden vier porceleinen schalen gebruikt, elk eene verdampings-oppervlakte aanbiedende van circa 200 □ c. m. Alvorens deze werden aangewend, werden zij elk met verdund zoutzuur gevuld en dit vocht daarin gedurende $1\frac{1}{2}$ uur, onder aanvulling van het verdampende, gekookt; ten laatste werd de vloeistof in de schaal tot een klein volumen ingedampt (waarbij het porcelein dus met kookend zoutzuur van grootere sterkte in aanraking was) en verder in een platina-schaaltje tot het volumen van één droppel gebragt, welke onderzocht werd. Steeds werd op deze wijze gevonden: Na, K, Ca en niets meer.

Wanneer men een welwater verdampt zet zich steeds op den bodem van het verdampingsvat een laagje ketelsteen af, hetwelk zich vooral bij porcelein niet gemakkelijk geheel weder in oplossing laat brengen. Wanneer derhalve eene schaal voor het ééne water was gebruikt, werd zij, alvorens voor een ander te worden aangewend, driemaal tot aan den rand met matig verdund zoutzuur gevuld, en dit gekookt, telkens afgewisseld door herhaalde omspoeling met regenwater. Na de laatste uitkooking werd zeer langdurig met regenwater, ten laatste tweemaal met gedestilleerd water gespoeld.

De glazen kolfjes, die gebruikt werden tot het koken van te onderzoeken vloeistoffen, werden gedurende $\frac{1}{2}$ uur op dezelfde wijze onderzocht als de porceleinen schalen. Ook hier werd steeds gevonden: Na, K, Ca en niets meer. Na elk gebruik werden zij, evenals al het overige glaswerk (bekerglazen, trechters en roerstaven) met kookend verdund zoutzuur behandeld, zeer langdurig met regenwater en ten laatste tweemaal met het lithia-, strontiaan- en baryt-vrije gedestilleerde water gespoeld.

Ten slotte nog een enkel woord over de platinadraden, die bij deze onderzoekingen werden aangewend. Reeds gebruikte platinadraden bij spectraal-analytische onderzoekingen aan te wenden is ten eenenmale af te keuren; reeds SIMMLER¹⁾ heeft daarop opmerkzaam gemaakt. De reden hiervan is, dat kalk, baryt en strontiaan, wanneer zij eenmaal met het platina in de vlam zijn verhit geweest, zich niet gemakkelijk weder volkomen van het platina laten scheiden, zelfs niet door herhaalde uitkooking in sterk zoutzuur. Wij hebben daarom steeds nieuwe platinadraden aangewend, welke op de volgende wijze gereinigd werden. Nieuw platinadraad werd aan stukken gesneden ter lengte van $\frac{1}{2}$ palm; die stukken werden gekookt in sterk en daarna in verdund salpeterzuur, in sterk en in verdund zoutzuur, telkens afgewisseld door afspoeling met water; daarop werden zij met eene ruime hoeveelheid gedestilleerd water afgespoeld en in de vlam gedroogd en uitgegloeid. Onder zoo min mogelijke aanraking met de hand werden zij dan in glas gesmolten. Onmiddellijk vóór het gebruik werd iedere draad met zoutzuur bevochtigd en in den spectraal-toestel onderzocht. In het geheel werd op deze wijze een 80tal platinadraden gebruikt. De Bunsensche gasbrander, bij dit onderzoek gebezigd, was voorzien met een kokertje van platina, zoodat het gas uit platina brandde. — Wij gaan nu over tot de

Methode van onderzoek.

Bij het opsporen van lithia maakten wij gebruik van de eigenschap van bijna alle lithiazouten (phosphaten

1) Pogg. Ann. 115, p. 244.

hadden wij niet te wachten), van in alcohol oplosbaar te zijn. Zeer vele welwateren bevatten lithia, maar in zoo geringe hoeveelheid, dat, wanneer men een weinig van het water tot droog verdampt en het residu onderzoekt, de lithiumstreep niet waarneembaar is; om in zulke wateren de lithia aan te toonen moet men deze dus trachten op te hoopen. Wij gingen op de volgende wijze te werk.

Het water werd in eene porceleinen schaal, eerst boven de vrije gasvlam en ten slotte op een waterbad, tot droog verdampt¹⁾. Het afgekoelde residu werd met zeer weinig (5—10 c. c. m.) alcohol van 0,825 spec. gewigt²⁾ overgoten en daarmede eenige sekonden omgeroerd, waarop de alcohol werd gefiltreerd; het filtraat werd in een platina-schaaltje ingedampt tot het volumen van één droppel, en het overblijvende onderzocht. Daar de sulphaten en carbonaten van KO, NaO, CaO en MgO zeer weinig en ook de chloruren van K en Na niet veel in alcohol oplosbaar zijn, wordt op deze wijze zeer gemakkelijk eene vloeistof verkregen, waarin de lithia is opgehoopt.

Tot het opsporen van strontiaan en baryt wendden wij de methode van ENGELBACH aan, die wij zoo aanstonds zullen beschrijven. Daartoe werd het residu van het tot droog verdampte, reeds met alcohol behandelde water met verdund zoutzuur overgoten, een weinig verwarmd, omgeroerd en nu de (door onopgelosten sulphas calcis meestal troebele) vloeistof in een bekerglas

1) Daar het hier geen kwantitatief onderzoek geldt, kan men de vloeistof veilig laten koken; bij onze proeven verdampte 1 liter water gemiddeld in 2 uren.

2) Over de zuiverheid van dezen alcohol en de overige reagentia, zie pag. 189.

gegoten. Het nog niet opgeloste afzetsel werd daarop nog tweemaal met een weinig verdund zoutzuur gekookt, ten einde dit zooveel mogelijk in oplossing te brengen, en deze vloeistof werd in hetzelfde bekerglas overgebracht, waarbij ook gevoegd werd het residu van het alcoholisch extract, in water opgelost. Er werd dan ammonia en carbonas ammoniae toegevoegd, de vloeistof verwarmd, tot het precipitaat zich kristallijn afzette, en, meestal eerst na verloop van eenmaal of meer dagen, gefiltreerd. Het precipitaat werd eenmaal met ammoniakhoudend water doorgespoeld ¹⁾, gedroogd en vervolgens naar de methode van ENGELBACH behandeld.

De hoeveelheid, die van elk der wateren verdampt werd, zullen wij hieronder opgeven; zij bedroeg meestal $1\frac{1}{2}$ — $2\frac{1}{2}$ liter, in enkele gevallen slechts $\frac{3}{4}$ liter.

Bij de beschrevene handelwijze vertoonde het alcoholisch extract, bij het dertigtal onderzochte wateren, steeds de strepen: Na α , K α , Ca α en Ca β , en (op twee hieronder te vermelden uitzonderingen na) Li α ; in zeer enkele gevallen werd in het alcoholisch extract ook Sr δ gezien.

De methode van ENGELBACH ²⁾ berust daarop, dat wanneer een mengsel van veel carbonas calcis met weinig carbonas barytae en strontianae in een gedekten kroes sterk gegloeid wordt, de baryt en strontiaan veel eer kaustiek worden dan de kalk. ENGELBACH heeft daarom het volgende voorschrift gegeven: Het mengsel der carbonaten worde eenige minuten in een gedekten platina-kroes sterk gegloeid, en onmiddellijk na de bekoeling in weinig kokend water uitgestort; men late het water

1) Volkomen uitspoeling der alkaliën was hier onnoodig.

2) Ann. d. Chem. u. Pharm. 123, p. 255.

nog eenige oogenblikken koken, filtrere snel door een bevochtigd filtrum en verdampe het filtraat na toevoeging van een weinig zoutzuur. Het water heeft dan de kaustieke baryt en strontiaan, benevens een deel kaustieken kalk opgelost, terwijl verreweg het grootste deel van den kalk, nog met koolzuur verbonden, onopgelost terugblijft.

Nadat wij ons, door eene voorloopige proef ¹⁾ met

1) Ter toetsing der methode van ENGELBACH werden de volgende proeven genomen.

A. Er werd afgewogen: 20,0 gram carbonas calcis,
0,012 „ nitras strontianae,
0,010 „ nitras barytae.

(d. i. op 10000 CaCl, 4,0 SrCl en 3,6 BaCl; op 10000 CO₂,CaO, 4,2 CO₂,SrO en 3,8 CO₂,BaO).

Deze drie zouten werden gezamentlijk in verdund zoutzuur opgelost, en de vloeistof, na goed dooreen geroerd te zijn, met ammoniae en carbonas ammoniae geprecipiteerd. Den volgenden dag werd het ontstane precipitaat afgefiltreerd, tweemaal met ammoniakhoudend water doorgespoeld en gedroogd. Met dit mengsel van carbonas calcis, strontianae en barytae werden de volgende proeven gedaan.

Eene kleine hoeveelheid werd in zoutzuur opgelost en in den spectraal-toestel onderzocht; het vertoonde: een volledig en zeer intens Ca-spectrum, en een weinig later Sr δ , flaanw. Van Ba was niets te zien.

Wij mogen hieruit besluiten: wannecr chloorcalcium of carbonas calcis 0,04 procent strontiaan (als chloruur of als carbonaat) bevat, laat de aanwezigheid van strontiaan zich nog even aantoonen; komt er 0,04 procent baryt in voor, zoo laat deze zich *niet direct* door spectraal-analyse aanwijken. Wij hebben hierin een duidelijk bewijs, dat ook de gevoeligheid der spectraal-analytische methode hare grenzen heeft.

5,0 Gram van het genoemde mengsel der carbonaten werd naar de methode van ENGELBACH behandeld (zie pag. 194), op de volgende wijze: 6 minuten gegloeid in een gedekten platinakroes, terstond na de afkoeling met een weinig water uitgekookt en snel afgefiltreerd; het filtraat, na toevoeging van eenige druppels zoutzuur, in een platina-schaaltje ingedampt. Het residu vertoonde in den spectraal-toestel:

Ca-spectrum, volledig en zeer intens;
iets later Sr α , Sr β , Sr γ en Sr δ , zeer duidelijk,
en Ba α , Ba β , Ba δ en Ba η , „ „

een opzettelijk bereid mengsel der genoemde carbonaten, van de juistheid dezer handelwijze overtuigd hadden, hebben wij die op alle onderzochte lichamen

De methode van ENGELBACH berust daarop, zoo als wordt opgegeven, dat bij verhitting van een mengsel der carbonaten van kalk, strontiaan en baryt, de beide laatste één kanstiek worden dan de kalk, en dus door daarop volgende uittrekking met water van de grootste hoeveelheid kalk kunnen gescheiden worden. Dat de grond dier methode *voor een deel, maar niet geheel* in de genoemde verhouding van kalk, strontiaan en baryt gezocht moet worden, kan blijken uit de volgende proef.

1,2 Gram van het bovengenoemde mengsel der drie carbonaten werd, *zonder vooraf gegloeid te zijn*, eenige seconden met 25 c.c.m. water gekookt en daarop afgefiltreerd; het filtraat werd met zoutzuur ingedampd en vertoonde in den spectraaltoestel:

Ca-spectrum, volledig en zeer intens;

iets later . . . $\left\{ \begin{array}{l} \text{Sr } \alpha, \text{ Sr } \beta, \text{ Sr } \gamma \text{ en } \text{Sr } \delta, \\ \text{Ba } \alpha \text{ en } \text{Ba } \beta \end{array} \right\}$. . . kort maar intens.

Derhalve: wanneer men carbonas calcis, met zeer weinig carbonas strontianae en barytae vermengd, met water uitkookt en affiltreert, ziet men in het filtraat Sr en Ba beter dan in het oorspronkelijke mengsel, maar nog beter ziet men ze wanneer men de carbonaten, vóór de uitkooking met water, eenigen tijd sterk gloeit.

De kleinste hoeveelheid van het een of ander ligchaam, die zich bij aanwezigheid van andere stoffen nog door spectraal-analyse direct laat aantoonen, is natuurlijk afhankelijk van de grootte en de lichtsterkte van het gebruikte instrument. ENGELBACH kon met het zijne baryt en strontiaan niet meer met zekerheid waarnemen, wanneer hare hoeveelheid minder bedroeg dan $\frac{2}{1000}$ van die van den kalk; zijn instrument was derhalve niet zoo gevoelig als het onze, waarmede volgens het zoo even gezegde nog $\frac{4}{10000}$ strontiaan kon onderscheiden worden. Tusschen de scherpte waarmede de eene of de andere persoon waarnaemt, bestaat mede ongetwijfeld een groot verschil: door oefening kan de gevoeligheid der reactie verhoogd worden. — Omtrent de kleinste hoeveelheid der alkaliën en alkalische aarden, die voldoende is om voor zich eene zekere reactie op te leveren, is onze kennis nog zeer gering. KIRCHHOFF en BUNSEN (Pogg. Ann. 110, p. 161) geven die op als volgt: Na 0,0000003, K 0,001, Li 0,00001, Sr 0,00006, Ca 0,00006, Ba 0,001 milligram. Maar dat deze getallen niet juist kunnen zijn blijkt daaruit, dat BUNSEN in 1859 (Ann. der Chem. u. Pharm. 111, p. 266) heeft opgegeven, dat men door een potaschzout in de kleurlooze gasvlam te

toegepast. De ondervinding leerde ons daarbij reeds zeer spoedig, hoe men die methode wijzigen moet naar de omstandigheden. Wat de hoeveelheid carbonaten

brengen en deze door een blaauw kobaltglas te beschouwen, nog 0,0002 milligram KCl kan aantonen, d. i. nog minder dan door spectraal-analyse mogelijk zou zijn. En toch zal niemand er aan twijfelen, of de spectraal-analyse gaat in gevoeligheid veel verder dan de laatstvermelde methode. Men merke op, dat de beide bepalingen voor K door BUNSEN naar geheel verschillende methoden zijn verrigt. Zonder twijfel kan door spectraal-analyse minder dan 0,001 milligram KCl worden aangelood.

B. Er werd afgewogen: 10,0 gram sulphas calcis,
 10,0 „ carbonas calcis,
 0,010 „ nitras strontianae,
 0,010 „ nitras barytae.

(Als chloruren berekend is de verhouding dezer zouten: 10000 CaCl, 3,9 SrCl, 4,1 BaCl; en als carbonaten: 10000 CO₂, CaO, 4,0 CO₂, SrO, 4,3 CO₂, BaO).

De sulphas en carbonas calcis werden geheel opgelost in warm verdund zoutzuur, de nitraten van strontiaan en baryt in water; beide oplossingen werden daarop warm vermengd, waarop de vloeistof volkomen helder bleef. Het vocht werd nu sterk ingedampt, en daarbij kristalliseerde er eene aanzienlijke hoeveelheid sulphas calcis uit, welke door een filtrum van de vloeistof gescheiden werd. Het was nu de vraag of de strontiaan en de baryt nu nog in oplossing waren, of dat zij met den sulphas calcis waren uitgekristalliseerd. Om dit te beslissen werden de vloeistof en het uitgekristalliseerde ieder afzonderlijk onderzocht.

De vloeistof werd geprecipiteerd met ammonia en carbonas ammoniae, en het filtraat naar de methode van ENGELBACH behandeld. Zoo zagen wij de strepen:

Ca α en Ca β zeer intens;

Sr α , Sr β , Sr γ en Sr δ , kort en flauw;

Ba α en Ba β , zeer kort en zeer flauw.

De uitgekristalliseerde sulphas calcis werd met eene overmaat van carbonas sodae gekocht, ten einde de sulphaten in carbonaten te veranderen. De vloeistof werd door een filtrum gedecanteerd. De verkregene carbonaten werden nu achtmaal met water, waarbij een weinig ammonia gevoegd was, uitgekookt en daarna in verdund zoutzuur opgelost en op nieuw met ammonia en carbonas ammoniae geprecipiteerd. Deze dubbele precipitatie had tot doel de verwijdering der sodazouten. Van de laatst verkregen

aangaat, voor het onderzoek vereischt, ENGELBACH zegt hieromtrent¹⁾: „2 oder 1 Grm. und selbst kleinere „Mengen des Kalkcarbonates genügen in den Regel.“ Wanneer men stof genoeg heeft, doet men het best 1 gram of nog iets meer te nemen; maar deze hoeveelheid is, althans bij de door ons onderzochte wateren, volstrekt niet noodzakelijk, daar in vele gevallen (zie pag. 203) reeds 1 decigram, ja zelfs 0,06 gram voldoende is om strontiaan aan te toonen. Waar slechts eene kleine hoeveelheid beschikbaar was, gloeiden wij niet langer dan 1,0, dikwijls slechts 0,6 minuut. Eene hoofzaak is het, bij het uitkoken slechts zeer *weinig* water te gebruiken. Uit eene proef, waarbij gelijke hoeveelheden carbonaten van hetzelfde welwater met 5 en met 30 c. c. m. water werden uitgekookt, bleek het, dat eene grootere hoeveelheid water de methode zeer veel aan gevoeligheid doet verliezen: in het eerste geval was het strontium-spectrum veel duidelijker zichtbaar dan in het tweede. In den regel werden 5—10 c. c. m. water aangewend, minder naarmate de hoeveelheid carbonaten kleiner was. Het afgefilterde vocht werd dan, na toe-

carbonaten werd een deel naar de methode van ENGELBACH behandeld, waarbij wij zagen, behalve de sodiumstreep: Ca α en Ca β zeer intens; en voorts:

Sr α , Sr β , Sr γ en Sr δ	}	beide zeer intens en geruimen
Ba α , Ba β , Ba γ , Ba δ en Ba η	}	tijd aanhoudende.

Derhalve was verreweg het grootste gedeelte van de strontiaan en de baryt met den sulphas calcis uitgekristalliseerd, terwijl de moederloog nog slechts geringe sporen van strontiaan en nog geringere van baryt had opgelost gehouden; toch was de hoeveelheid \hat{e} n van strontiaan \hat{e} n van baryt, in de moederloog in oplossing gebleven, groot genoeg om spectraal-analytisch te worden aangetoond. Men kan hieruit nog de gevolgtrekking afleiden, dat baryt door sulphas calcis in overmaat *niet volledig* wordt geprecipiteerd, met andere woorden, dat sulphas barytae niet volkomen onoplosbaar is.

1) Ann. d. Chem. u. Pharm. 123, p. 257.

voeging van eenige droppels zoutzuur, in eene platina-schaal tot het volumen van één droppel ingedampt en daarop onderzocht. Bij alle wateren werd op deze wijze strontiaan, maar bij geen enkel baryt gevonden. Meestal ziet men eerst de strepen Na α en K α , soms ook nog Li α ; iets later een volledig calcium-spectrum, en wanneer dit op zijn sterkst is, het strontium-spectrum: het eerste houdt zeer lang aan, het laatste is meestal veel korter van duur, soms slechts weinige sekonden zichtbaar. Soms ziet men een volledig Sr-spectrum, soms alleen Sr β , Sr γ en Sr δ of ook wel alleen Sr δ ; Sr α is als herkenningsmiddel voor strontiaan niet bruikbaar wanneer er veel kalk aanwezig is. Wanneer men, als het spectrum verflaauwt, het oog van den platinadraad met zoutzuur bevochtigt en na drooging weder in de vlam brengt, ziet men het Ca- en daarbij het Sr-spectrum gedurende korten tijd weder zeer duidelijk.

Op rubidium en caesium hebben wij de zoo aanstonds te vermelden wateren, één enkel uitgezonderd (het Rijnwater, zie pag. 220), niet onderzocht.

Nog een enkel woord over de voorloopige behandeling der wateren. Zij werden verzonden in flesschen of kruiken, voor wier reiniging behoorlijke zorg was gedragen, en die met het water, waarmeê zij gevuld zouden worden, herhaaldelijk waren omgespoeld. De flesschen en kruiken werden steeds met nieuwe kurken gesloten ¹⁾. Bij het uitschenken der pompwaters waren

1) Men zou hier de bedenking kunnen maken, dat de onderzochte wateren de lithia en strontiaan welligt uit die kurken hebben opgenomen, en die niet in hun natuurlijken toestand bevatten. Het is mogelijk, maar is het waarschijnlijk? — Ééne nog niet gebruikte kurk, luchtdroog 1,78 gram wegende, hebben wij tot asch verbrand en de asch met zoutzuur bevochtigd; wij zagen daarin alleen: Na α , K α en K β , Ca α en Ca β en niets meer.

deze meestal een weinig troebel: er zweefden kleine vlokjes, enz. in, waarschijnlijk afkomstig van de deelen der pomp, die het water had opgevoerd ¹⁾. In zulke gevallen werd het water vóór de verdamping gefiltreerd door lithia-, strontiaan- en baryt-vrij papier. De wateren N^o. 4, 5, 19 en 30 (zie hieronder) werden niet gefiltreerd, maar in een bekerglas uitgeschonken, waarin wij de zwevende deeltjes lieten bezinken; het bovenste heldere vocht werd dan voorzigtig afgeschonken.

De wateren nu, die wij onderzocht hebben, zijn afkomstig van de volgende plaatsen:

- N^o. 1. *Koudum*. (Friesland). — Welwater uit eene publieke pomp in het dorp; zeer aangenaam van smaak.
- „ 2. *Groningen*. — Welwater uit de St. Jansput in de St. Jansstraat.
- „ 3. *Assen*. — Welwater uit de pomp in een particulier huis; lichtbruin van kleur, eenigzins troebel, veenachtig van smaak.
- „ 4. *Twenthe*. — Water uit eene bron, ontspringende uit de westzijde van den Tankenberg bij Oldenzaal; volkomen kleurloos; overvloedig bezinksel van ijzeroxyde-hydraat.
- „ 5. *Twenthe*. — Water uit eene bron, ontspringende uit de westzijde van den Lonnekerberg; volkomen kleurloos, met een overvloedig bezinksel van ijzeroxyde-hydraat.

1) Ook hier zou men kunnen vragen: hebben niet de deelen der pomp lithia en strontiaan aan het water afgegeven? Het zij zoo; maar in dat geval verliest de uitkomst van ons onderzoek, naar wij meenen, niets van hare waarde. Wij hebben *die* wateren (het geldt niet van alle) dan niet onderzocht zoo als de bodem ze geeft, maar zoo als mensch en dier ze dagelijks gebruiken.

- N^o. 6. *Zutphen*. — Welwater uit de publieke pomp op de markt, bij de Sprongstraat; kleurloos.
- „ 7. *Zutphen*. — Welwater uit de publieke pomp in de Raadhuissteeg; kleurloos.
- „ 8. *Arnhem*. — Welwater uit de publieke pomp in de Jansstraat; volkomen kleurloos.
- „ 9. *Ophemert*. (Tielerwaard). — Welwater uit de pomp in de pastorie.
- „ 10. *Hoenderloo*. (Veluwe). — Welwater uit de put bij de pastorie; volkomen kleurloos.
- „ 11. *Zeist*. — Welwater uit de pomp bij het jagershuis, in het Zeistersche bosch; zeer licht geel van kleur.
- „ 12. *Utrecht*. — Welwater uit de Mariapomp.
- „ 13. *Utrecht*. — Welwater uit de publieke pomp op de Breedstraat.
- „ 14. *Utrecht*. — Welwater uit de publieke pomp op het Geertekerkhof.
- „ 15. *Utrecht*. — Welwater uit de pomp in een particulier huis op de Kromme nieuwe gracht. (F. 382).
- „ 16. *Utrecht*. — Water uit den Krommen Rijn, nabij Utrecht geschept.
- „ 17. *Krommenie*. (N. Holland). — Putwater uit een particulier huis; licht geel van kleur, onaangenaam van smaak, slechts zeer zelden als drinkwater gebruikelijk, zooals alle welwateren uit deze streek.
- „ 18. *Zandvoort*. — Welwater uit de pomp van een particulier huis.
- „ 19. *Leijduin bij Haarlem*. — Duinwater uit de Oranjekom, het grootste bassin van de waterleiding.
- „ 20. *Leiden*. — Welwater uit de publieke pomp, ge-

- plaatst tegen de St. Pieterskerk, tegenover de Heerensteeg; kleurloos.
- N^o. 21. *Delft*. — Welwater uit eene pomp in het Academie-gebouw, (westzijde van het Oude Delft); volkomen kleurloos.
- „ 22. *Delft*. — Welwater uit de pomp van een particulier huis aan de oostzijde van het Oude Delft.
- „ 23. *Kralingen*. — Welwater uit eene pomp, gelegen op het terrein der nieuwe gasfabrick te Rotterdam; eenigzins troebel, ongekleurd.
- „ 24. *Vlissingen*. — Welwater uit eene put te Zwannenburg, $\frac{1}{2}$ uur buiten Vlissingen, dicht aan het duin gelegen en slechts een paar honderd ellen van het zeewater bij hoog tij verwijderd; zeer licht goel van kleur, aangenaam van smaak.
- „ 25. *Vlissingen*. — Welwater uit de publieke pomp op de Grootte markt.
- „ 26. *Vlissingen*. — Welwater uit de publieke pomp in de Nieuwstraat; volkomen kleurloos.
- „ 27. *Vlissingen*. — Welwater uit de pomp op een plein tusschen den Nieuwendijk en de Nieuwstraat; volkomen kleurloos.
- „ 28. *Ginneken*. (N. Brabant). — Welwater uit de pomp van het boschwachtershuis in het Mastbosch, 20 minuten van het dorp verwijderd.
- „ 29. *Maastricht*. — Welwater uit de pomp in het chemisch Laboratorium, bij het Vrijthoff¹⁾.

1) Men zou hier de bedenking kunnen maken, dat *dit* water, uit eene pomp in een chemisch laboratorium, niets kan leeren omtrent het algemeen voorkomen van lithia en strontiaan. Maar wij merken op, dat in een chemisch laboratorium baryt doorgaans in veel grooter hoeveelheden

N^o. 30. *De Noordzee*. — Zeewater, op ongeveer 1 uur afstands van Domburg geschept¹⁾.

In de volgende tabel geven wij aan: de geologische gesteldheid van den bodem, den tijd van het scheppen, de hoeveelheid water, die verdampt werd, in liters, en het gewigt der verkregen carbonaten, die aan de methode van ENGELBACH werden onderworpen, in grammen.

	Geologische gesteldheid van den bodem.	Tijd van het scheppen.	Hoeveelheid verdampt water in liters.	Gewigt der gegloeide carbonaten in grammen.
N ^o . 1	Noord. Diluvium . . .	begin v. Nov. 1862	2,3	1,42
„ 2	„ „	midden v. Nov. „	2,4	1,34
„ 3	Hoogveen	einde v. Oct. „	2,3	0,52
„ 4	{ Diluvium op de grens }	begin v. Febr. 1863	2,1	0,06
„ 5	{ van tertiair terrein. }	begin v. Febr. „	1,6	2)

wordt verbruikt dan lithia en strontiaan: de kans dat het water baryt zou bevatten, door de afvoerbuizen in den bodem gebragt, was dus veel grooter dan voor lithia en strontiaan, en toch werd geen Ba, wel Li en Sr gevonden; en uit proef B (Noot op pag. 197) blijkt het, dat zelfs sulphas barytae genoegzaam oplosbaar is om door spectraal-analyse te worden aangetoond. Dat er dus geen baryt werd gevonden bewijst, dat het water zuiver bodemwater is, niet door toevallige innengselen uit het laboratorium verontreinigd.

1) Het spec. gewigt van dit zeewater, bepaald met een' areometer waarop de derde decimaal onmiddelijk werd afgelezen, was 1,0235 bij 12° C. — Het zeewater hebben wij bij deze reeks opgenomen omdat het, schoon niet uitsluitend een Nederlandsch water, toch in zeer belangrijke opzigten tot Nederland in betrekking staat.

2) De carbonaten gingen hier verloren, zoodat naar strontiaan niet kon gezocht worden. — De beide wateren N^o. 4 en 5 bevatten zeer weinig vaste stof, iets wat is toe te schrijven aan den tijd van het scheppen: 's winters zijn deze beide bronwateren steeds met veel regenwater vermengd, d. i. met water, uit den dampkring neêrghedaald en slechts zeer korten tijd met den bodem in contact geweest.

	Geologische gesteldheid van den bodem.	Tijd van het scheppen.	Hoeveelheid verdampt water in liters.	Gewigt der ge- loecide carbona- ten in grammen.
N ^o . 6	IJssel-Alluvium	midden v. Nov. 1862	1,6	0,59
» 7	» »	midden v. Nov. »	0,8	0,25
» 8	Rijn-Alluvium	einde v. Oct. »	1,0	0,28
» 9	» »	einde v. Jan. 1863	1,6	0,58
» 10	Diluvium.	begin v. Dec. 1862	1,6	0,11
» 11	»	einde v. Nov. »	2,5	0,24
» 12	Rijn-Alluvium	begin v. Dec. »	1,5	0,83
» 13	» »	midden v. Oct. »	2,2	0,95
» 14	» »	begin v. Dec. »	1,6	0,77
» 15	» »	midden v. Oct. »	2,2	0,80
» 16	einde v. Dec. »	2,2	0,24
» 17	Laagveen	begin v. Jan. 1863	0,8	0,24
» 18	Zeeduinen	midden v. Sept. 1862	0,8	0,20
» 19	»	einde v. Febr. 1863	2,4	0,35
» 20	Rijn-Alluvium	einde v. Nov. 1862	1,6	1,28
» 21	Oud Rijn-Alluvium . .	einde v. Oct. »	2,5	niet gewogen
» 22	» » »	begin v. Nov. »	2,0	niet gewogen
» 23	Laagveen	begin v. Febr. 1863	1,4	0,21
» 24	Zee-Alluvium	begin v. Nov. 1862	1,5	0,65
» 25	» »	begin v. Nov. »	1,6	1,10
» 26	» »	begin v. Nov. »	1,5	0,74
» 27	» »	begin v. Nov. »	1,5	0,21
» 28	Zuid. Diluvium	begin v. Jan. 1863	1,6	0,23
» 29	Grens v. h. krijtteren en Maas-Alluvium .	begin v. Nov. 1862	2,2	0,68
» 30	begin v. Febr. 1863	1,1	0,41

Omtrent de betrekkelijke hoeveelheden der gevondene stoffen, lithia en strontiaan, laat zich zeer weinig zeggen. De spectraal-analytische methode laat slechts eene zeer ruwe schatting der hoeveelheden toe, naar de meerdere of mindere intensiteit der strepen. — Wat de strontiaan aangaat, wij kunnen alleen opgeven, dat die in al de onderzochte wateren voorkomt, zonder eenige bepaling

omtrent de hoeveelheden. Wel zagen wij, gelijk wij pag. 199 reeds opmerkten, bij toepassing der methode van ENGELBACH, bij het eene water het strontium-spectrum veel sterker en langer dan bij het andere, maar — aangezien de intensiteit van het verkregen strontium-spectrum geheel afhankelijk is van de wijze van behandelen ¹⁾, en daar wij bovendien bij de verschillende wateren zeer verschillende hoeveelheden carbonaten verkregen, — durven wij hieruit volstrekt geen besluit te trekken omtrent de grootere of kleinere hoeveelheid strontiaan, die in dit of dat water zou voorkomen. Alle bevatten er sporen van.

Anders is het met de lithia. Deze komt op verre na niet in alle wateren in dezelfde hoeveelheid voor. Sommige wateren bevatten er zooveel van, dat men de lithiumstreep reeds ziet wanneer men slechts een weinig (50—100 c. c. m.) tot droog verdampt en het residu zonder eenige verdere bewerking onderzoekt. Of de lithia zich direct in het overschot van het tot droog verdampte water laat aantoonen, hebben wij niet bij alle onderzocht: alleen bij N^o. 4, 5, 9, 17 en 23, waar dat overschot de lithiumstreep zeer duidelijk vertoonde. — Bij het onderzoeken van het alcoholisch extract (pag. 193) zagen wij bij het eene water de streep Li α zeer sterk, bij het andere zeer zwak. Bijzonder sterk zagen wij ze bij N^o. 14, 16 en 26; bijzonder zwak bij N^o. 1, 2, 10 en 23. Bij twee wateren, namelijk bij N^o. 11 en 28 was in het alcoholisch extract Li α in het geheel niet zichtbaar; wij pasten hier eene andere ophoopingwijze

1) Langer of korter en sterker of zwakker gloeiing, uitkoking met meer of met minder water, enz. — omstandigheden, die zich bij de verschillende proeven moeijelijk *in gelijke mate* laten verwezentlijken.

voor de lithia toe, berustende op de oplosbaarheid van sulphas lithiae en de onoplosbaarheid der sulphaten van potasch en soda in alcohol, en reeds aangegeven door BUNSEN ¹⁾).

Te dien einde werd bij deze beide wateren de oplossing, waaruit de kalk door carbonas ammoniae was geprecipiteerd, tot droog verdampt, het residu werd zacht gegloeid ter verwijdering der ammoniakzouten en het overblijvende met lithia-vrij zwavelzuur (zie pag. 189), verwarmd en gegloeid. De alzoo verkregen sulphaten werden met een weinig alcohol eenige sekonden gekookt, er werd gefiltreerd, waarna het bijna tot droog verdampde filtraat in beide gevallen de strepen $\text{Na } \alpha$, $\text{K } \alpha$ ²⁾ en $\text{Li } \alpha$ vertoonde. Dorhalve was het aanwezen van lithia ook voor deze beide wateren bewezen.

Met het zeewater (N^o. 30) werden nog de volgende proeven genomen. In het gezamentlijke zoutmengsel, hetwelk zeewater bij verdamping achterlaat, konden wij de lithia niet direct aantoonen: de strontiaan wel. Van het eerste is zonder twijfel de groote hoeveelheid chloornatrium de oorzaak. Er werd nu 10 gram zeewater in een platinaschaaltje tot droog verdampt en het residu met twee droppels zoutzuur bevochtigd, waarbij een groot deel van het chloornatrium onopgelost bleef; dit zout is namelijk in zoutzuur weinig oplosbaar, iets waarvan men zich zeer gemakkelijk overtuigen kan: sterk zoutzuur brengt in eene matig geconcentreerde waterige oplossing van chloornatrium een overvloedig precipitaat te weeg. Van de vloeistof nu (zooveel mogelijk zonder

1) Pogg. Ann. 110, p. 171.

2) Uit het optreden van de strepen $\text{Na } \alpha$ en $\text{K } \alpha$ kan men afleiden dat sulphas sodae en sulphas potassae, spectraal-analytisch gesproken, in alcohol van 0,825 spec. gewigt niet onoplosbaar zijn.

de opgeloste kristallen van NaCl) werd een weinig aan een' platinadraad gebragt en onderzocht; wij zagen nu aanstonds Na α , K α en Li α , (de beide eerste zeer sterk, de laatste veel zwakker maar toch zeer duidelijk), een weinig later Ca α en Ca β en zeer spoedig daarop Sr δ , hoewel zwak en gedurende korten tijd. Na bevochtiging met zoutzuur zagen wij weder een volledig Ca-spectrum en daarbij Sr δ weder kort maar duidelijk.

Om nu te beproeven welke de kleinste hoeveelheid zeewater zij, die voldoende is om strontiaan daarin aan te toonen, namen wij nog de beide volgende proeven. 0,18 Gram werden in platina een weinig verdampt en het overblijvende vocht onderzocht, wij zagen:

- Na α zeer sterk;
- K α sterk, maar kort;
- Ca α en Ca β sterk en zeer lang;
- Sr δ kort.

Na bevochtiging met zoutzuur:

- Ca α en Ca β zeer sterk;
- Sr δ kort.

Dezelfde proef werd herhaald met één droppel zeewater, waarvan het gewigt 0,04 gram bedroeg, en daarbij dezelfde uitkomst verkregen: wij konden Sr δ wel kort, maar toch met volle zekerheid onderscheiden. Wij behoeven hier nauwelijks te herinneren, dat bij ieder dezer proeven een nieuwe, te voren onderzochte platinadraad werd gebruikt. Terwijl vroeger alzoo het verwerken van groote hoeveelheden zeewater nimmer daarin strontiaan had doen vinden, heeft men thans, bij toepassing der spectraal-analyse, slechts één droppel noodig om zich te overtuigen, dat strontiaan in het water des oceaans voorkomt.

Behandelt men de carbonaten der alkalische aarden

uit het zeewater volgens de methode van ENGELBACH, zoo verkrijgt men een zeer prachtig, volledig en lang aanhoudend strontium-pectrum. Wij hebben boven het zeewater bij de overige wateren opgegeven; doch de wijze, waarop wij het behandelden, verschilde eenigzins van die der overige wateren, en daarom willen wij die hier afzonderlijk vermelden.

1,1 Liter zeewater werd, onder toevoeging van een weinig zoutzuur, zoo ver ingedampt, dat eene aanzienlijke hoeveelheid chloornatrium was uitgekristalliseerd; hiervan werd de overblijvende vloeistof warm door een filtrum gescheiden. Het filtraat werd nu geprecipiteerd met ammonia en carbonas ammoniae en gedurende eenigen tijd tot nabij de kooktemperatuur verhit. 5 Dagen later werd het precipitaat op een filtrum gebragt, tweemaal met heet ammoniak-houdend water doorgespoeld, opgelost in verdund zoutzuur en weder geprecipiteerd met ammonia en carbonas ammoniae. Deze dubbele precipitatie geschiedde tot verwijdering der alkaliën, vooral van het chloorsodium. Het laatst verkregen precipitaat nu werd tweemaal met heet water doorgespoeld, gedroogd, fijngewreven en 0,41 gram van het volkomen witte poeder naar de methode van ENGELBACH behandeld. Wij gloeiden 1,0 minuut en kookten uit met circa 8 c. c. m. water; het met zoutzuur ingedampte filtraat vertoonde nu:

Naz zwak;

Ca-spectrum } beide nagenoeg gelijktijdig en beide vol-
 Sr-spectrum } ledig en zeer intens. Het Ca-spectrum verflaauwde veel eerder; het Sr-spectrum was nog *volledig* zichtbaar, toen Ca α en Ca β reeds zeer verzwakt waren. Na bevochtiging van den platinadraad met zoutzuur weder Ca- en Sr-spectrum, als zoo even. Van baryt was niets te zien.

Wij zullen later zien, dat de methode van ENGELBACH zeer geschikt is om ook in ketelsteenen, uit zeewater afgezet, strontiaan aan te toonen.

Wij herinneren hier nog, dat het aanwezen van lithia en strontiaan in het zeewater het eerst door BUNSEN ¹⁾ is bewezen.

De geologische gesteldheid der plaatsen, waarvan de boven vermelde wateren afkomstig zijn, biedt al die verscheidenheid aan, welke in ons vaderland wordt aangetroffen. Wij hebben welwateren onderzocht uit het alluvium, en wel uit zee-alluvium, en het alluvium van den Rijn met den IJssel, en van de Maas; uit duinstreken (zeeduinen); uit hoog en laag veen; uit het diluvium, zoowel noordelijk als zuidelijk en gemengd, en eindelijk uit het diluvium op de grens der tertiaire terreinen in oostelijk Overijssel. Het is een opmerkelijk feit, dat die alle lithia en strontiaan bevatten, en wanneer wij die stoffen aantreffen in het *water*, kunnen wij daaruit het besluit trekken, dat zij bestanddeelen uitmaken van den *bodem*, waarmeê dat water in aanraking is geweest; immers, PLINIUS heeft het reeds gezegd, „*tales sunt aquae quales terrae per quas fluunt.*” Derhalve: *alle geologische terreinen, die in Nederland worden aangetroffen, bevatten lithia en strontiaan* ²⁾.

1) Pogg. Ann. 110, p. 171 en 179.

2) Wat de welwateren uit laag gelegen plaatsen aangaat, bij deze zou het mogelijk kunnen zijn, dat de lithia en de strontiaan zich niet in den bodem bevonden, maar reeds bevat waren in het den bodem doordringende rivierwater. Dit is evenwel niet mogelijk bij die wateren, welke afkomstig zijn uit plaatsen, gelegen boven het niveau der naastbij zijnde rivieren, zoo als N^o. 1—5, 10, 11, 18, 19, 28, enz. — Dat lithia en strontiaan door het regenwater zouden worden aangevoerd is niet waarschijnlijk.

Nog eene opmerking over de betrekkelijke hoeveelheden der lithia, waarover wij boven reeds spraken. Vergelijken wij de intensiteit der waargenomen lithiumstreep met de geologische gesteldheid van den bodem, zoo meenen wij daaruit het volgende te mogen opmaken:

- a. In het water van zee- en rivier-alluvia
(Rijn, IJssel, Maas) en in het Rijnwater *veel Li.*
(N^o. 6-9, 12-16, 20-22, 24-27 en 29).
- b. In het water van duinstreken . . . *veel Li.*
(N^o. 18 en 19).
- c. In het water van het diluvium op de grens der tertiaire terreinen in Overijssel *veel Li.*
(N^o. 4 en 5).
- d. In het water van hooge en lage veenstreken *iets minder Li.*
(N^o. 3, 17 en 23).
- e. In het water van het Noorder- en van het Zuider-diluvium *weinig Li.*
(N^o. 1, 2, 10, 11 en 28).

Voor de strontiaan laat zich, om bovenvermelde redenen, eene dergelijke tabel niet opmaken.

Van het algemeen voorkomen van lithia en strontiaan moge men nog eene bevestiging zien in het onderzoek der volgende

Ketelsteenen.

Wij hebben zes ketelsteenen op lithia, strontiaan en

baryt onderzocht, waarvan drie uit *zoet*, drie uit *zout* water afgezet. Zij zijn de volgende.

N^o. 1. Ketelsteen van de Katendrechtsche veerboot, varende van Rotterdam naar de overzijde der Maas. — Maaswater.

N^o. 2. Ketelsteen uit den stoomketel van het Stads-Ziekenhuis te Rotterdam. — Cingelwater.

N^o. 3. Ketelsteen uit den stoomketel van de Nieuwe Gasfabriek te Rotterdam. — Polderwater van Kralingen.

N^o. 4. Ketelsteen van de stoomboot *Balmoral*, varende van Rotterdam naar Schotland.

N^o. 5. Ketelsteen van de stoomboot *Aurora*, varende van Rotterdam naar Waterford. (*Ierland*).

N^o. 6. Ketelsteen van de stoomboot *de Rhône*, varende op de Middellandsche zee.

Het gereedschap en de reagentia, waarmee deze ketelsteenen onderzocht werden, waren dezelfde als de pag. 189 vermelde.

Elke ketelsteen werd in een agaten mortier fijngewreven en daarop aan de volgende behandelingen onderworpen.

A. Eene hoeveelheid van circa 4 gram werd gedurende 3 minuten met 30—40 c. c. m water gekookt, afgefiltreerd, het filtraat tot droog verdampt, het overblijvende met zoutzuur bevochtigd en onderzocht. Wij zagen hierin bij alle K α , Na α , Ca α en Ca β , de beide laatste zeer lang; bij N^o. 1 en N^o. 2 daarenboven Li α , bij N^o. 2 zeer sterk. Bij N^o. 3—6 was van Li α niets te zien.

B. Eene andere hoeveelheid van circa 4 gram werd met zwavelzuur verwarmd en ten slotte zacht gegloeid;

de aldus verkregen sulphaten werden *lijngewreven*, 1 minuut met circa 10 c. c. m. alcohol gekookt, afgefiltreerd, het filtraat tot bijna droog verdampt; het overblijvende vertoonde bij allen: Na α en K α , beide flauw, Ca α en Ca β vrij sterk en zeer lang, Li α bij N^o. 1, 3, 4, 5 en 6, zeer kort (circa 1 sekonde, bij N^o. 3 een klein gedeelte van conc sekonde), bij N^o. 2 gedurende 1 minuut, sterk.

Wij besluiten hieruit: 1^o. Dat in alle ketelsteen sporen van potasch- en soda-zouten voorkomen. Het is waar dat het tot het uitkoken gebruikte gedestilleerde water (zie pag. 189) sporen van potasch en soda¹⁾ bevatte, maar de intensiteit, waarmede K α en Na α bij A. optraden was *veel* te groot om die alleen uit het water te verklaren. Derhalve worden bij het neêrslaan der kalk- en magnesia-zouten kleine hoeveelheden potasch en soda mede afgezet. — 2^o. Dat in de zes onderzochte ketelsteen lithia voorkomt; de lithia laat zich beter aantoonen door alles in sulphaten te veranderen en deze met alcohol uit te koken²⁾, dan door den onveranderden tot poeder gewreven ketelsteen met kokend water te behandelen, want bij de laatste handelwijze (A.) gaven slechts twee ketelsteen Li α , bij de eerste (B.) alle zes. Opmerkelijk is de groote hoeveelheid lithia die in N^o. 2 voorkomt. Het Rotterdamsche cingelwater, waaruit deze ketelsteen is afgezet, is een mengsel van Rotto-, Schie- en Maaswater, zoodat het vinden van lithia hierin slechts eene bevestiging is van die in N^o. 1 gevonden. Maar men wachte zich voor het besluit, dat er in het

1) Alleen door spectraal-analyse aan te toonen.

2) *Koken* met alcohol is noodzakelijk: van N^o. 1 werden nog 5 gram op dezelfde wijze in sulphaten veranderd en koud met weinig alcohol uitgetrokken: er was nu van Li α niets te zien.

Rotterdamsche cingelwater (N^o. 2) nu zooveel meer lithia zou voorkomen dan in het Maaswater (N^o. 1), aangezien het van de overige bestanddeelen des waters kan afhangen, of er van de lithia meer of minder in den ketelsteen zal worden afgezet. Bijzonder flauw en kort was de lithiumstreep bij N^o. 3 (B.); deze ketelsteen is afgezet uit hetzelfde water van Kralingen, welks onderzoek wij boven vermeld hebben (p. 202, N^o. 23), en waarin mede lithia werd aangetoond.

C. Dezelfde hoeveelheid, die bij A. met water was uitgetrokken, werd met verdund zoutzuur verwarmd en gefiltreerd; bij het filtraat werd ammonia en carbonas ammoniac gevoegd; het gevormde (door ijzeroxyde meestal licht geel gekleurde) precipitaat werd op een filtrum gebracht, gedroogd en naar de methode van ENGELBACH behandeld. Bij de drie *zoetwater*-ketelsteenen (N^o. 1—3) zagen wij alzoo:

Na α , K α , Li α , alle zeer kort, (Li α bij N^o. 3 niet zichtbaar).

Ca-spectrum, volledig, zeer intens en lang;

kort daarop: Sr-spectrum, volledig, intens;

nog iets later: Ba α , Ba β , Ba δ en Ba η , alle flauw en vóór het Sr-spectrum weder verdwijnende.

Na bevochtiging met zoutzuur verscheen weder eerst het volledige Ca-spectrum, daarna het volledige Sr-spectrum en eindelijk weder de 4 genoemde baryumstrepen; Ba verdween het eerst, daarop Sr, Ca bleef het langst.

Wij hebben hier alzoo in de eerste plaats: strontiaan in het Maaswater, strontiaan in het Rotterdamsche cingelwater, strontiaan in het polderwater van Kralingen (water N^o. 23), d. i. voor een deel bevestiging van het

reeds vroeger gevondene. Maar in de tweede plaats: baryt in diezelfde wateren. Wij hebben hier twee opmerkingen: 1°. werpe men ons niet tegen, dat baryt niet zou kunnen voorkomen in een water, waarin sulphaten zijn opgelost, want sulphas barytae moge heeten in water onoplosbaar te zijn, op pag. 197 (in de noot) hebben wij aangetoond, dat baryt door sulphas calcis niet geheel wordt geprecipiteerd; dat er, bij overmaat van sulphas calcis, zooveel baryt in oplossing blijft, dat die door spectraal-analyse kan worden aangetoond ¹⁾.

1) Omtrent de oplosbaarheid van sulphas barytae in water bij de gewone temperatuur hebben wij nog de volgende proeven gedaan.

15 Gram gekristalliseerd chloorbaryum werd opgelost in water, de oplossing gefiltreerd in een groot bekersglas, met eene ruime hoeveelheid zoutzuur tot de kooktemperatuur verhit en alzoo met eene overmaat van gedestilleerd zwavelzuur geprecipiteerd. Na bezinking werd de bovenstaande vloeistof afgeschonken; het precipitaat werd 12 maal met kokend water omgeroerd en gedecanteerd. Er is welligt geen ligchaam, dat zich zoo gemakkelijk en zoo snel door decantatie laat uitwasschen, wanneer het op een klein verlies niet aankomt, als sulphas barytae. Na de achtste decantatie reageerde het gefiltreerde vocht met nitras argenti en chloorbaryum niet meer op chloor en zwavelzuur. De sulphas barytae werd nu in eene glazen kolf van 1/4 liter inhoud overgebracht en daarin nog 2 maal met water uitgekookt. Daarop werd de kolf met koud water gevuld, met eene kurk gesloten en gedurende 15 minuten onophoudelijk sterk geschud. Na bezinking werd door BERZELIUS-papier afgefiltreerd; de eerste 100 c. c. m. die doorliepen werden ter zijde gesteld en daarop een tweede bekersglas onder den trechter geplaatst, waarin 113 gram of c. c. m. werden opgevangen. Het afgefiltreerde vocht was *volkomen* helder; het werd in eene platinaschaal verdampt tot het volumen van 1—2 droppels, en deze onderzocht gaven:

Na α en K α , beide sterk,

Ca α en Ca β , zeer intens,

Ba-spectrum, volledig, kort maar zeer intens;

de helste strepen met Ca α en Ca β zeer lang aanhoudende. Na bevochtiging met zoutzuur:

Ca- en Ba-spectrum, zeer korten tijd intens maar nog zeer lang flauw zichtbaar. Wat Na, K en Ca aangaat, wij herinneren hier, dat het ge-

2°. Een onderzoek van ketelsteenen kan, wat het vertrouwen aangaat, dat de daarbij verkregen resultaten verdienen, nimmer volkomen gelijk gesteld worden met

bruikte water (zie pag. 189), spectraal-analytisch gesproken, sporen van Na, K en Ca bevatte.

De sulphas barytae werd in dezelfde kolf nu nog 10 maal met water uitgekookt; het water werd, na bezinking, steeds heet afgeschonken. De kolf werd daarop weder met koud water gevuld, en 15 minuten onophoudelijk geschud. Het water werd door Zweedsch papier gefiltreerd; nadat circa 100 c. c. m. water waren doorgelopen, werden 109 gram volkomen helder vocht opgevangen en in platina tot het volumen van één droppel ingedampt. In den spectraal-toestel vertoonde deze weder hetzelfde als zoo even; alleen was het Ca-spectrum veel flauwer.

De sulphas barytae werd nu in dezelfde kolf nog 16 maal met water uitgekookt. In het geheel was het zout alzoo 40 maal met water uitgekookt. Daarop werd de kolf geheel gevuld met uitgekookt laauwarm water en na volkomen bekoeling gedurende 15 minuten onophoudelijk sterk geschud. Na bezinking werd afgefiltreerd door Zweedsch filtreerpapier. Nadat circa 100 c. c. m. waren doorgelopen werden 106,7 gram in een afzonderlijk glas opgevangen. Het filtraat was *volkomen* helder, niet in het minst opaliserend; het werd beneden de kook-temperatuur in eene gewogen, met groote zorg gereinigde platinaschaal verdampt en het overblijvende, een zeer klein wit aanslag op het platina vormende, zacht gegloeid. Het gewigt der platinaschaal was niet 0,0001 gram toegenomen. Het residu werd nu met een paar druppels water bevochtigd, verwarmd en weder gedeeltelijk verdampt; het witte aanslag loste niet op; het overblijvende *vocht*, zooveel mogelijk aan een platinadraad gebracht, gaf K α , Na α , Ca α en Ca β , maar niets van Ba. Een oplosbaar barytzout was er dus niet aanwezig. De inhoud der platinaschaal werd nu weder geheel tot droog verdampt, het residu met twee druppels sterk zwavelzuur bevochtigd, verwarmd en een weinig verdampt; het witte aanslag loste geheel op; het overblijvende vocht, aan een' platinadraad gebracht, vertoonde na verdamping van het zwavelzuur:

Na α en K α , beide zwak,

iets later: Ca α en Ca β , zwak en kort,

en: . . . volledig Ba-spectrum, kort maar *zeer sterk*.

Alles pleit hier voor de meening, dat het witte aanslag op het platina *sulphas barytae* zou bevatten: de verhouding tegenover water, waarin het niet oploste, en tegenover zwavelzuur, waarin het wél oploste, en daar-

een onderzoek van het water zelf, waaruit de ketelsteen zich heeft afgezet: bij ketelsteen bestaat altijd eenige kans op verontreiniging door onvolkomen reiniging van de ketelwanden. Ten opzichte van de hier gevonden stoffen evenwel, lithia, strontiaan en baryt, is die kans op verontreiniging al zeer gering; het zijn alle stoffen wier gebruik buiten chemische laboratoria zeer beperkt is. Opmerkelijk is het daarbij, dat baryt gevonden werd in *drie* zoetwater-ketelsteen, en *niet* gevonden werd (zie hieronder) in *drie* zoutwater-ketelsteen, alle van verschillende oorsprong. De zes onderzochte ketelsteen werden alle herhaaldelijk aan de proef onderworpen, en steeds werd in de drie eerste baryt gevonden, in de drie laatste niet. De gebruikte reagentia waren volkomen vrij van baryt, zoo als wij pag. 189 hebben vermeld.

enboven de wijze waarop het spectrum zich vertoonde. Bij eenige oefening leert men bij het inbrengen in de vlam en het beschouwen van het spectrum sommige zouten derzelfde basis van elkander onderscheiden. Zoo geeft b. v. BaCl_2 , ook al is er weinig, een spectrum dat eenigen tijd van constante intensiteit blijft; BaO, SO_3 daarentegen geeft steeds een spectrum, dat in de eerste oogenblikken zeer intens is maar bijna oogenblikkelijk verzwakt. — Het waargenomene spectrum nu deed reeds op zich zelf BaO, SO_3 vermoeden.

Dat die sulphas barytae mechanisch door de poriën van het filterpapier zou zijn medegevoerd, is niet waarschijnlijk: het filtraat was, zoo als wij gezegd hebben, *volkomen* helder, en het residu was *onweegbaar*.

Wij herinneren hier nog, dat het gebruikte water (zie pag. 189) volkomen vrij was van baryt.

Wij mogen derhalve besluiten:

1°. Sulphas barytae is in zuiver, koolzuur-vrij water niet volkomen onoplosbaar.

2°. De oplosbaarheid van sulphas barytae in water van de gewone temperatuur is, althans wanneer men mag aannemen dat in 15 minuten door sterk schudden eene verzadigde oplossing kan verkregen worden, kleiner dan $1/1000000$; want 106,7 gram water hadden nog niet 0,0001 gram opgelost, en daarin kwam, behalve baryt, nog potasch, soda en kalk voor, waardoor de oplosbaarheid kan bevorderd zijn geworden.

Men is derhalve gerechtigd tot het besluit: *in het Maaswater, in het Rotterdamsche eengelwater en in het polderwater van Kratingen komt baryt voor*¹⁾.

Ten slotte merken wij nog aan dat de hoeveelheid strontiaan in drie zoetwater-ketelsteen en zeer klein was ten opzichte van den kalk, en de hoeveelheid baryt zeer klein ten opzichte der strontiaan.

De drie *zoutwater*-ketelsteen en (N^o. 4—6) gaven, bij de behandeling volgens C:

Na α , zwak;

Ca-spectrum, volledig, zeer intens en lang;
iets later: Sr-spectrum, volledig, zeer intens, even lang
aanhoudende als het Ca-spectrum (2—4
min); Ca α , Ca β , Sr α en Sr δ bleven
nog veel langer zichtbaar.

Na bevochtiging met zoutzuur:

Ca-spectrum } als zoo even.
Sr-spectrum }

Van baryt was niets te zien.

Ten opzichte van strontiaan en baryt hebben wij alzoo tusschen de *zoet*- en de *zoutwater*-ketelsteen en dit verschil: de laatste bevatten geen baryt, maar meer strontiaan dan de eerste,

De meeste dezer ketelsteen en hebben wij drie, enkele viermaal naar de methode van ENGELBACH onderzocht, telkens met kleine wijzigingen in de behandeling. Het

1) Daar de beide laatstgenoemde wateren Maaswater bevatten, is het mogelijk dat al de baryt door het water van de Maas wordt aangevoerd. — Van al de onderzochte zoete wateren is het Maaswater het eenige, waarin baryt werd aangetroffen; wij merken evenwel op, dat van de overige pag. 200 vermelde wateren slechts betrekkelijk kleine hoeveelheden werden verdampd: in ketelsteen en heeft men het afzetsel van zeer groote massa's water, en daardoor zijn deze bijzonder geschikt ter opsporing van stoffen, die slechts in uiterst geringe hoeveelheid aanwezig zijn.

bleek ons daarbij, dat het, om de strontiaan daarin aan te toonen, overschillig is of men eene zekere hoeveelheid van den tot poeder gewreven ketelsteen *geheel* in zoutzuur oplost, of wel voor een grooter of kleiner *gedeelte*; de strontiaan komt in ketelsteen waarschijnlijk wel als sulphaat voor, maar wanneer men poeder van ketelsteen met weinig zoutzuur behandelt, zoodat het grootste deel onopgelost blijft, wordt er genoeg sulphas strontianae opgelost om in het filtraat te worden aangetoond. — Wanneer men bij de zoutzure oplossing ammonia en carbonas ammoniae voegt, verkrijgt men een precipitaat, hetwelk in den beginne uit een mengsel van sulphaten en carbonaten bestaat; zoo men nu de vloeistof met eene overmaat van carbonas ammoniae eenige uren verwarmt of eenige dagen bij de gewone temperatuur laat staan, bestaat het precipitaat geheel uit carbonaten, want sulphas calcis b. v. geeft met carbonas ammoniae: carbonas calcis en sulphas ammoniae. In dien laatsten toestand, wanneer er enkel carbonaten zijn, is het precipitaat het meest geschikt voor de behandeling volgens ENGELBACH. Maar de ondervinding leerde ons, dat ook het precipitaat, zoo als het in den aanvang bij toevoeging van ammonia en carbonas ammoniae tot de zoutzure oplossing ontstaat, zich daartoe laat gebruiken; ook wanneer het precipitaat aanstonds werd afgefiltreerd en nu naar de door ENGELBACH aangegevene wijze behandeld werd, verkregen wij bij de zes onderzochte ketelsteen een zeer duidelijk strontium-spectrum, ofschoon welligt iets minder sterk dan wanneer de sulphaten door verwarming met carbonas ammoniae waren omgezet in carbonaten.

Zoetwater-ketelsteen kunnen eene zeer verschillende samenstelling bezitten; er kan veel en er kan zeer wei-

nig sulphas calcis in voorkomen. Doch zoutwater-ketelsteenen moeten, daar de zouten van het zeewater overal in dezelfde onderlinge verhouding voorkomen, eene nagenoeg constante samenstelling bezitten; in zoutwaterketelsteenen treft men eene zeer groote hoeveelheid sulphas, en veel minder carbonas calcis aan, gelijk ook het zeewater veel meer zwavelzuur dan koolzuur bevat. Het zoo even gezegde omtrent sulphaten en carbonaten heeft daarom voornamelijk betrekking op de zoutwaterketelsteenen.

Wanneer men een' zoutwater-ketelsteen fijnwrijft, met zoutzuur bevochtigt en met den spectraal-toestel onderzoekt, ziet men alleen het calcium-spectrum met de streep Na α ; van strontiaan is niets te zien. De beste wijze om strontiaan in zee-ketelsteenen te zien is: toepassing der methode van ENGELBACH; deze wijze verdient naar ons bescheiden oordeel de voorkeur boven de methode, volgens welke BUNSEN het eerst strontiaan in zee-ketelsteenen aantoonde.

De hoeveelheid carbonaten (of carbonaten met sulphaten), die wij afwogen alvorens ze naar ENGELBACH'S voorschrift te gloeijen, was zeer verschillend; het minimum bedroeg 0,2 gram (bij N^o. 6), en daarbij werd nog een zeer intens en langdurig strontium-spectrum verkregen. Eene veel kleinere hoeveelheid dan 0,2 gram moet derhalve voldoende zijn om strontiaan te zien.

Dat eene kleine hoeveelheid ijzeroxyde, met de carbonaten der alkalische aarden vermengd, niet hinderlijk is aan de toepassing der methode van ENGELBACH, blijkt uit de vermelde proeven: nergens werd het ijzer opzettelijk verwijderd, en toch bevatten alle ketelstenen ijzer, meer of minder naarmate de afgezette lagen zich moeilijker of gemakkelijker van den ijzeren ketelwand

laten scheiden. Tot de bovenvermelde proeven werden steeds zooveel mogelijk zuivere, licht gekleurde stukjes uitgezocht.

Het resultaat van het onderzoek dezer ketelsteen is derhalve, wat aangaat het voorkomen van lithia, strontiaan en baryt:

In alle lithia en strontiaan; strontiaan in zoutwatermeer dan in zoetwater-ketelsteen; lithia zeer veel in den ketelsteen uit het Rotterdamsche cingelwater, zeer weinig in den ketelsteen uit het polderwater van Kralingen.

Baryt in de drie zoetwater-ketelsteen, derhalve ook in het Maaswater; in zoutwatersteen in het geheel niet.

Over het voorkomen van lithia en strontiaan in het *zeewater* hebben wij boven (pag. 206—209) reeds gesproken. Wat de andere, hier boven onderzochte wateren aangaat, daaronder komt *Maaswater* niet voor; blijkens het onderzoek van ketelsteen N^o. 1 mogen wij dus hier nog bijvoegen, dat ook in het Maaswater, nevens baryt, lithia en strontiaan voorkomen. N^o. 2 is een ketelsteen uit gemengd water, N^o. 3 uit water dat reeds boven is onderzocht.

Onderzoek van het Rijnwater op caesium en rubidium.

Dit onderzoek, hetwelk wij hier van alle wateren het laatst opgeven, is naar den tijd waarin wij het deden het eerste. Het geschiedde met gewone zuivere, maar niet spectraal-analytisch onderzochte reagentia; negatieve resultaten bezitten dus hier alleen waarde, geen positieve. Wij vonden lithia en strontiaan, maar mogten daarom niet tot het aanwezen van die lichamen in het Rijnwater besluiten, om de pag. 186 vermelde redenen;

dat zij er in voorkomen mag men alleen afleiden uit het resultaat van het met lithia- en strontiaan-vrije reagentia verrigte onderzoek (pag. 201). — De negatieve uitkomsten daarentegen, bij het volgende onderzoek verkregen, kunnen ons iets leeren, namelijk, dat, met de bekende hulpmiddelen, in de groote hoeveelheid water, die wij verdampt hebben, zich geen caesium, rubidium of baryt laat aanwijken.

Wij geven hier de wijze van dit onderzoek eenigzins uitvoerig op, niet omdat wij die thans voor de beste zouden houden, maar omdat men er, behalve de genoemde afwezigheid van Cs, Rb en Ba, ook nog dit uit kan leeren, dat zich bij de verrigte bewerkingen geen vreemde strepen vertoonden en derhalve geen nieuwe lichamen werden aangetroffen.

1632 Liters Rijnwater, gedurende de maanden Januarij—Mei 1862 bij tusschenpoozen uit den Krommen Rijn ¹⁾ in de nabijheid van Utrecht geschept, werden in den destilleerketel van het Utrechtsche laboratorium verdampt. Deze ketel was van koper, inwendig vertind, en vóór den aanvang der verdamping goed gereinigd. Het water was van te voren niet gefiltreerd. Het residu, eenige liters bedragende, bestond uit een licht bruin gekleurd vocht, eene vrij aanzienlijke hoeveelheid zeer fijn verdeelde klei en een weinig ketelsteen. Het vocht werd gefiltreerd en in eene porceleinen schaal verder ingedampt; wij zullen deze vloeistof A. noemen. Daarop werd de ketel met verdund zoutzuur omgespoeld, en ook de onopgeloste stoffen, (klei, carbonas calcis, enz.) met verdund zoutzuur behandeld, waarna alles werd af-

1) Een zijtak van de Lek. De Lek is een der hoofdarmen, waarin de Rijn zich in ons vaderland splitst.

gefiltreerd; op deze wijze werd eene door organische stoffen en ijzerchloride bruin gekleurde vloeistof verkregen, die wij B. noemen.

Onderzoek van A. — De vloeistof werd op een waterbad tot droog verdampt en het residu herhaalde malen met eene kleine hoeveelheid sterken alcohol gedigereerd. Het op deze wijze verkregen alcoholisch extract werd op een waterbad weder tot droog verdampt; in den spectraal-toestel vertoonde het de strepen:

K α , Na α , Li α (zeer sterk), Ca α en Ca β .

Het residu werd in water opgelost en met carbonas ammoniae en ammonia geprecipiteerd; het precipitaat, na affiltratie in zoutzuur opgelost, vertoonde de strepen:

K α , Na α , Li α , Ca α en Ca β .

Het met alcohol uitgetrokkene residu vertoonde de strepen:

K α , Na α , Li α (zwak),

en na bevochtiging met zoutzuur: Ca α en Ca β .

Het werd opgelost in water en met carbonas ammoniae en ammonia geprecipiteerd; het precipitaat, in zoutzuur opgelost, vertoonde: Na α , Li α ;

een weinig later: Ca α en Ca β ;

en als het calciumspectrum begon te verflaauwen:

Sr α , Sr β , Sr γ en Sr δ , kort maar zeer prachtig.

De van alkalische aarden bevrijde vloeistoffen, zoowel die, afkomstig van het alcoholisch extract, als die, welke bij behandeling der waterige oplossing van het met alcohol uitgetrokkene residu verkregen werden, werden ieder afzonderlijk op de door SCHÖTTER¹⁾ aangegevene wijze op caesium en rubidium onderzocht. De

1) Sitz. Ber. d. kais. Ak. 2te Abth. 44, p. 219. — Journ. f. prakt. Chem. 85, p. 458.

vloeistoffen werden namelijk tot droog verdampt; het residu werd gegloeid ter verwijdering der ammoniakzouten, in water opgelost, gefiltreerd en daarop heet met platinachloride geprecipiteerd, maar met veel minder dan noodig zou zijn om al het chloorkalium neêr te slaan. De vloeistoffen werden nog eenigen tijd onder omroering verwarmd, het heldere vocht werd gedecanteerd en het precipitaat, eenige grammen bedragende, twintigmaal met zeer weinig water uitgekookt. Bij beide vloeistoffen bleef nu nog eene zeer kleine hoeveelheid van het precipitaat over, welke in den spectraal-toestel werd onderzocht, maar daarbij uit zuiver chloorkalium-chloorplatinum bleek te bestaan: van caesium of rubidium was bij geen van beide iets te zien.

Onderzoek van B. — De vloeistof werd met ammoniak geneutraliseerd en daarop het ijzer met geel zwavelammonium geprecipiteerd en afgefiltreerd. Het filtraat werd, na toevoeging van zoutzuur, verwarmd en door filtratie van de afgescheiden zwavel ontdaan. Het vocht werd nu tot een klein volumen ingedampt, waarbij zeer veel sulphas calcis uitkristalliseerde, en daarop met ammonia en carbonas ammoniae geprecipiteerd. Het precipitaat werd afgefiltreerd; een gedeelte daarvan, in zoutzuur opgelost, vertoonde de strepen:

Na α , Li α , Ca α en Ca β ,

en een weinig later ook: Sr α , Sr β , Sr γ en Sr δ .

Een ander gedeelte werd volgens de methode van ENGELBACH behandeld, waarbij wij weder zagen:

Na α , Li α , Ca α en Ca β ,

Sr α , Sr β , Sr γ en Sr δ ;

alleen was het strontium-spectrum veel sterker en langer aanhoudend dan zoo even. Van baryt was niets te zien.

Zoo als reeds gezegd is, is dus het resultaat van dit onderzoek: in 1632 liters Rijnwater laat zich geen caesium of rubidium aantoonen, en evenmin baryt. Van onbekende ligchamen zagen wij niets.

De spectraal-analytische methode, door KIRCHHOFF en BUNSEN in het leven geroepen, heeft zulk een onmetelijk veld van onderzoekingen geopend, dat er waarschijnlijk eene groote reeks van jaren zal verloopē, alvorens alles, wat zich thans ter onderzoeking aanbiedt, naar die methode zal zijn onderzocht. Menige groote arbeid is reeds op dit gebied geleverd; — moge deze kleine, door ons verrigt, niet geheel worden versmaad!

Onder de talrijke voorwerpen en producten, welke ons vaderland oplevert, vestigden wij in de eerste plaats onze aandacht op de Nederlandsche *wateren*; en hetgeen wij daarvan hebben onderzocht is in het voorgaande vermeld. Wij meenden ons hierbij, ten opzichte van het onderzoek van vaderlandsche producten, voorloopig te moeten bepalen. Evenwel laten wij hier nog volgen het onderzoek van drie voorwerpen, die trouwens met die wateren in een innig verband staan.

I. *Tufkrijt van Maastricht.*

Dit voorwerp, volkomen wit van kleur en reeds aan het ongewapend oog eene menigte fossilen vertoonende, was afkomstig van den St. Pietersberg, uit de onmiddellijke nabijheid van Maastricht.

2,0 Gram werden in verdund zoutzuur opgelost en afgefiltreerd; de oplossing gaf:

Na α , zwak;

Ca α en Ca β , zeer sterk;

bij het verflaauwen van het Ca-spectrum:

Sr δ , zwak.

De oplossing werd nu geprecipiteerd met ammonia en carbonas ammoniac. Na twee dagen werd het precipitaat op een filtrum gebragt, en eenmaal met zeer verdunde ammonia doorgespoeld; het filtraat werd in een platina-schaaltje tot droog verdampt, zacht gegloeid, en het overblijvende met zeer weinig alkohol overgoten; de afgefilterde alkohol vertoonde na verdamping:

K α , Na α , Li α (sterk), Ca α en Ca β .

Het precipitaat, door ammonia en carbonas ammoniac verkregen, werd gedroogd en 1,9 gram daarvan naar de methode van ENGELBACH behandeld. (2 min. gegloeid, uitgekookt met 10 c. c. m. water). Wij zagen:

Na α ; K α ;

Ca-spectrum, volledig en zeer intens;

Sr-spectrum, volledig en zeer intens, twee minuten lang, en daarop na bevochtiging met zoutzuur weder zeer sterk.

Dit onderzoek geschiedde, even als het volgende met lithia- en strontiaan-vrije reagentia en gereedschappen (pag. 189).

Derhalve mogen wij hieruit besluiten: in het tufkrijt van Maastricht komt lithia en strontiaan voor.

II. *Mergel van de Lutte.*

Deze mergel was afkomstig uit eene diepte van 25 voet. Zij was grijs van kleur, en bevatte hier en daar afdrukken van schelpen.

Met zoutzuur bevochtigd vertoonde zij in den spectraal-toestel een volledig en intens Ca-spectrum, en daarenboven de strepen Na α , K α en Li α , de eerste zeer intens, de beide laatste mede zeer duidelijk.

7,5 Gram werden nu, na in een agaten mortier fijn-gowreven te zijn, met verdund zoutzuur in overmaat verwarmd, het vocht werd gefiltreerd, geprecipiteerd met ammonia en carbonas ammoniae, verwarmd, tot het precipitaat zich kristallijn had afgezet, en den volgenden dag afgefiltreerd. Van het gedroogde, door ijzeroxyde geelbruin gekleurde precipitaat werden 1,2 gram behandeld naar de methode van ENGELBACH ($\frac{1}{2}$ min. gegloeid, uitgekookt met 10 c. c. m. water). Wij zagen: Na α , K α flauw, Li α sterk, en voorts een volledig en intens Ca- en Sr-spectrum. Het Sr-spectrum was gedurende verscheidene minuten zichtbaar; Sr α en Sr β waren nog zeer duidelijk zichtbaar, toen Ca α en Ca β reeds zeer flauw waren geworden. Na bevochtiging met zoutzuur op nieuw een volledig en intens Ca- en Sr-spectrum. — Van baryt was niets te zien.

Derhalve mogen wij besluiten: in den tertiären mergel van de Lutte komt lithia en strontiaan voor.

III. *Duinzand van Scheveningen.*

Dit duinzand werd ingezameld op den 21. Jan. 1863 vóór het groote badhuis te Scheveningen; het was opgewaaid met Z. W. wind tijdens den storm van 18—20 Jan. Bij de inzameling was het volkomen droog, zeer fijn, eenigzins graauw van kleur.

25 Gram werden gedurende 2 minuten met 50 c. c. m. water gekookt, daarop afgefiltreerd; het eenigzins opaliserende filtraat werd met twee droppels zoutzuur tot

droog verdampt. Het overblijvende vertoonde:

Na α en K α , beide zeer sterk;

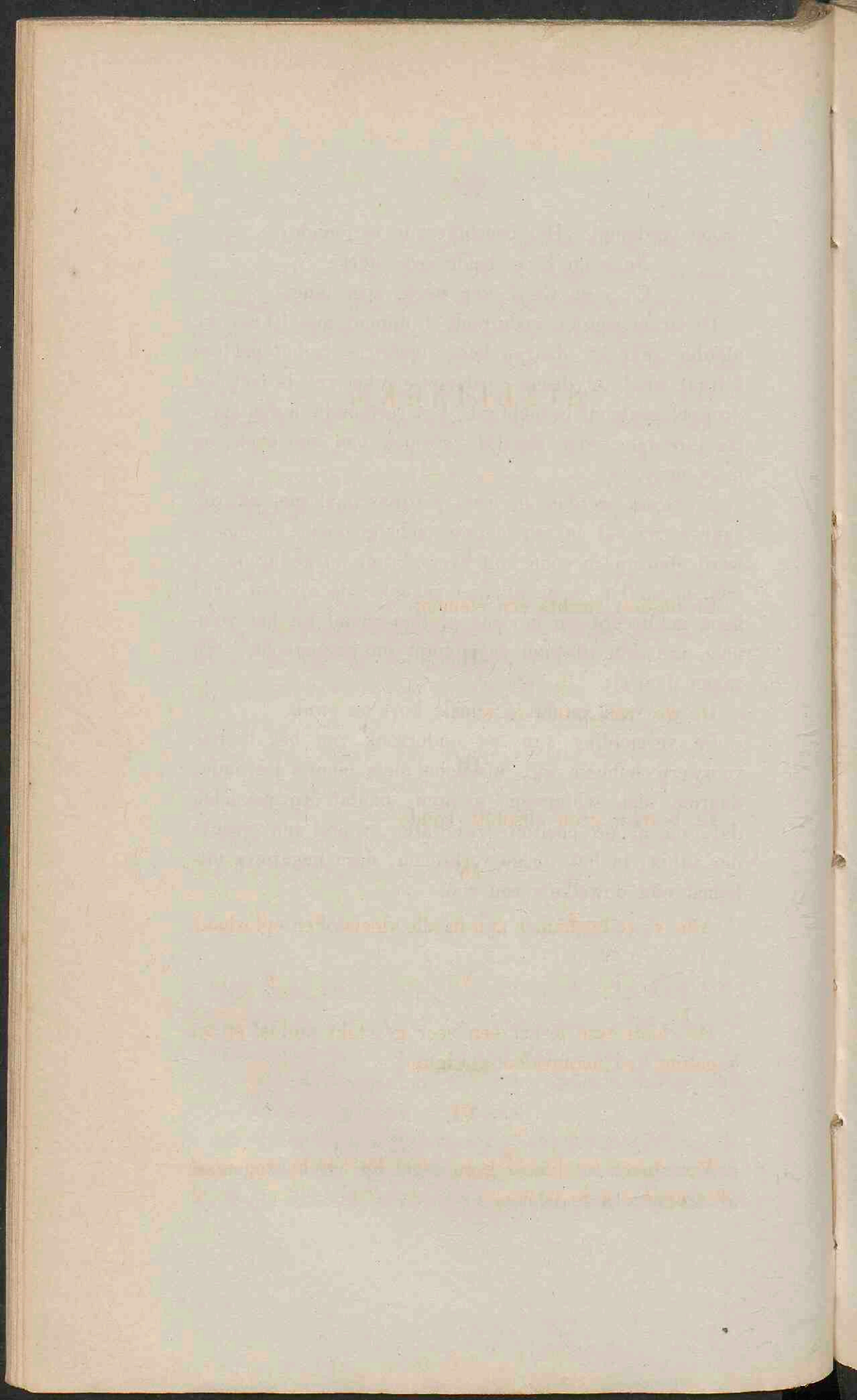
Ca α en Ca β , vrij sterk, zeer lang.

10 Gram werden gedurende 1 minuut met 10 c. c. m. alcohol gekookt, daarop heet afgefiltreerd; het heldere filtraat werd tot droog verdampt en het residu met één droppel zoutzuur bevochtigd. Het vertoonde in den spectraal-toestel weder dozelfde strepen van zoo even, en niets meer.

25 Gram werden in eene platinaschaal met zwavelzuur verwarmd en ten laatste zacht gegloeid; de massa werd daarop in eene kolf overgebracht en gedurende 1 min. met 20 c. c. m. alcohol gekookt; de alcohol werd heet gefiltreerd en in eene platina-schaal tot het volumen van één droppel ingedampt en onderzocht. Wij zagen daarbij:

Na α en Ka α , beide kort en zwak.

De vermelding van het onderzoek van het laatste voorwerp hebben wij, ofschoon niets nicuws leerende, daarom niet achterwege gelaten, omdat wij meenden dat, na al de positieve resultaten, vooral ten opzichte der lithia, in het vorige verkregen, deze negatieve uitkomst niet onwelkom zou zijn.



STELLINGEN.

I.

Er bestaat slechts één element.

II.

De wet van PROUT is waar.

III.

Er bestaat geen absolute koude.

IV.

Alle vaste lichamen zijn in alle vloeistoffen oplosbaar.

V.

De electrolyse levert een zeer geschikt middel op ter bepaling van aequivalent-gewigten.

VI.

Men heeft tot heden geen regt, bij het hydrogenium allotropie aan te nemen.

VII.

Bij nitrogenium bestaat allotropie.

VIII.

De door BUNSEN (Gasometr. Meth.) aangegeven wet, dat stikstof en zuurstof bij verschillende temperaturen steeds in dezelfde verhouding door water worden geabsorbeerd, is onjuist.

IX.

De spectraal-analyse kan wel aantonen, welke stoffen in den dampkring van hemelligehamen voorkomen, doch nimmer welke daarin niet aanwezig zijn.

X.

De theorie van KIRCHHOFF omtrent de physische gesteldheid der zon is, wat de hoofdzaken aangaat, aannemelijker dan die van ARAGO.

XI.

Alle kometen hebben haar oorsprong buiten ons zonnestelsel.

XII.

De methode van REICH, ter bepaling van het toemen der temperatuur op grootere diepten in de aardkorst, is de eenige die tot juiste resultaten kan leiden.

XIII.

Men heeft geen juist middel, de verschillende geologische terreinen chronologisch te rangschikken.

XIV.

De berg-opheffingen zijn deels plotseling, deels langzaam tot stand gekomen.

XV.

De nummulitenkalk behoort noch tot het krijtterrein, noch tot de tertiaire terreinen.

XVI.

In de levende natuur heerschen krachten, die niet in de doode natuur werkzaam zijn.

XVII.

Bij de bepaling eener soort in het organische rijk is onderlinge gelijkvormigheid der individu's een betere grondslag dan gemeenschappelijke afstamming.

XVIII.

Wat betrekkelijke volkomenheid aangaat staat de typus der Mollusken hooger dan die der Arthrozoën.

XIX.

De verdeling der lichamen in vaste, druipend vloeibare en gasvormige is eene kunstmatige.

XX.

Als eenheid voor het specifiek gewigt van gassen ware het beter, het gewigt van een der gasvormige elementen dan dat der dampkringslucht aan te nemen.

XXI.

De vooruitgang der scheikundige wetenschap wacht op meerdere en betere bepalingen van verbrandingswarmten.

XXII.

De moleculaire krachten laten zich niet alle terugbrengen tot de algemeene aantrekkingskracht.

XXIII.

Voortplanting van warmte door geleiding gaat steeds met verandering in den electricischen toestand gepaard.

XXIV.

De electricische verschijnselen zijn trillings-verschijnselen.

XXV.

Men heeft tot heden geen juist middel om de lucht-electriciteit te meten.

XXVI.

De dampkring is veranderlijk van samenstelling.

Pl. 1.



A a B C D E e F G H

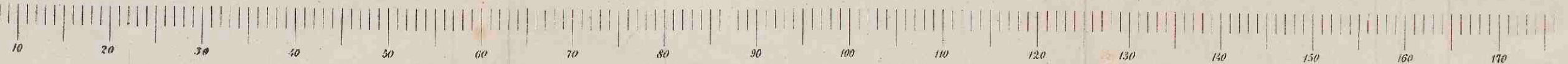
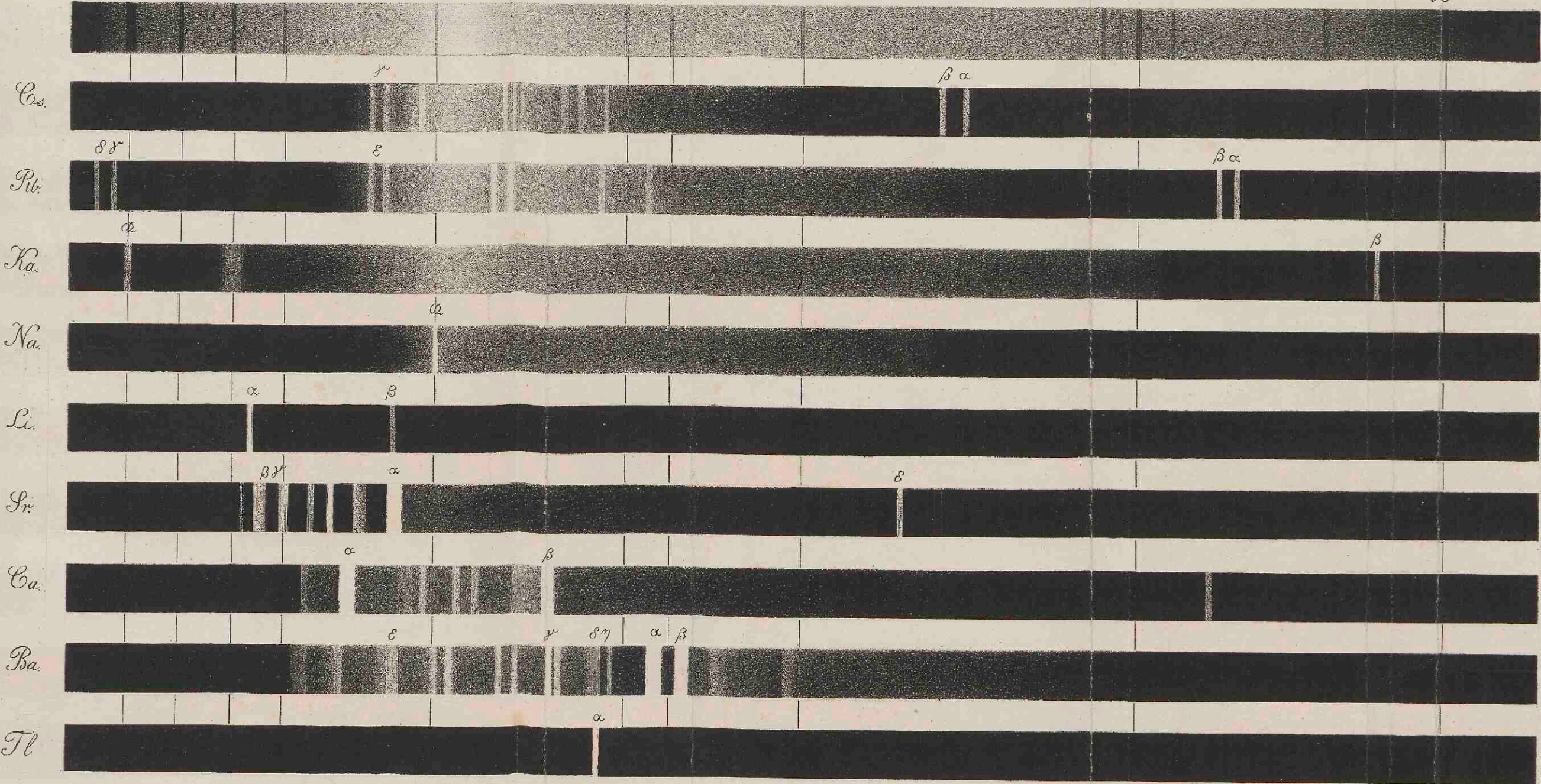




Fig. 1. Zonne-spectrum.

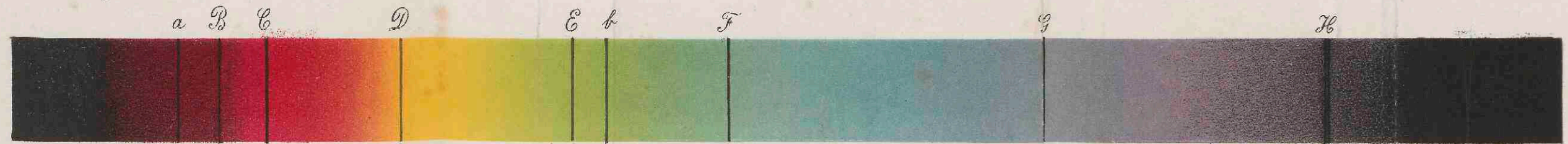


Fig. 2. Spectrum der koolwaterstof-vlammen.

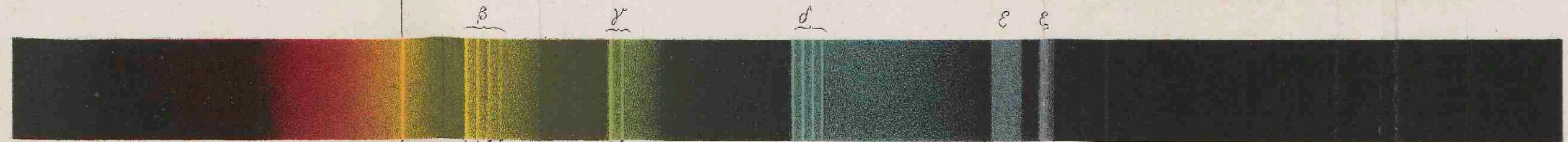


Fig. 3. Spectrum der cyanvlam in zuurstof.

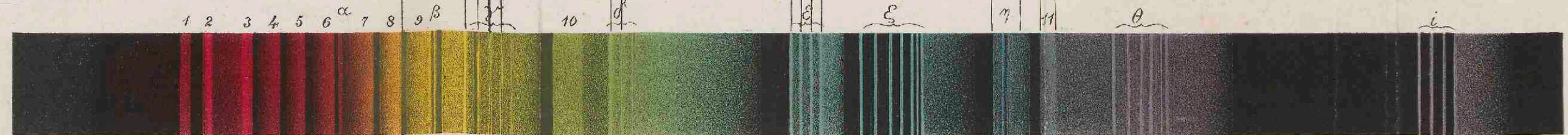


Fig. 4. Spectrum der ammoniakvlam in zuurstof.

